

SÉRIE A
N° D'ORDRE : 7

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DOCTORAT D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Georges BROOKS

1^{re} THÈSE. — Recherches sur le Latex de l'Arbre à Laque (*Rhus succedanea*)
d'Indochine. — Le Laccol et ses dérivés.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

3 FEB 1932

Soutenues le

1932, devant la Commission d'examen

Président : M. Gabriel BERTRAND

Examineurs : { MM. P. PORTIER
H. MOUTON

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

SÉRIE A
N^o D'ORDRE : 7

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DOCTORAT D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Georges BROOKS

1^{re} THÈSE. — Recherches sur le Latex de l'Arbre à Laque (*Rhus succedanea*)
d'Indochine. — Le Laccol et ses dérivés.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1932, devant la Commission d'examen

Président : M. Gabriel BERTRAND

Examineurs : { MM. P. PORTIER
H. MOUTON

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 115

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.

H. LEBESGUE.

A. FERNBACH.

A. LEDUC.

E. HÉROUARD.

ÉMILE PICARD.

Rémy PERRIER.

E. GOURSAT. Analyse supérieure et algèbre supérieur

N. Mécanique physique et expérimentale.

P. JANET. Electrotechnique générale.

F. WALLERANT Minéralogie.

P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.

M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.

H. ABRAHAM Physique.

M. MOLLIARD Physiologie végétale.

E. CARTAN Géométrie supérieure.

Gabriel BERTRAND . . . Chimie biologique.

Jean PERRIN Chimie physique.

L. LAPICQUE Physiologie générale.

M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.

G. URBAIN Chimie générale.

L. MARCHIS Aviation.

E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

A. COTTON Physique générale.

J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.

Charles FABRY Physique.

R. LESPIEAU Théories chimiques.

P. PORTIER Physiologie comparée.

Professeurs

Charles PÉREZ Zoologie.

E. BLAISE Chimie organique.

P.-A. DANGEARD Botanique.

Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.

E. RABAUD Biologie expérimentale.

G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.

Paul MONTEL Mécanique rationnelle.

V. AUGER Chimie appliquée.

P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.

O. DUBOSQ Biologie maritime.

Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.

A. MAILHE Etude des combustibles.

L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.

Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.

Ch. JACOB Géologie.

P. PASCAL Chimie minérale

Léon BRILLOUIN Théories physiques.

E. ESCLANGON Astronomie.

H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.

C. MAUGUIN Minéralogie.

L. BLARINGHEM Botanique.

A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.)

A. DENJOY Mathématiques générales.

A. DUFOUR Physique (P.C.N.).

E. PÉCHARD Chimie (Enst P.C.N.).

A. GUILLET Physique.

M. GUICHARD Chimie minérale.

A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.

A. DEREIMS Géologie.

H. MOUTON Chimie physique.

L. DUNOYER Optique appliquée.

M. JAVILLIER Chimie biologique.

ROBERT-LÉVY Zoologie.

A. DEBIERNE Radioactivité.

E. DARMOIS Physique.

G. BRUHAT Physique.

F. PICARD Zoologie (Evol. des êtres organ.).

L. JOLEAUD Paléontologie.

M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et

Physique mathématique.

M^{me} RAMART-LUCAS. Chimie organique.

BÉGHIN Mécan. théor. des fluides.

FOCH Mécan. expér. des fluides

PAUTHENIER Physique (P.C.N.).

VILLEY Mécan. phys. et expér

De BROGLIE Théories physiques.

LABROUSTE Physique du Globe.

FREUNDLER Chimie (P.C.N.).

PRENANT Zoologie.

P. JOB Chimie générale

CHRÉTIEN Optique appliquée.

Secrétaire

A. PACAUD



A MONSIEUR LE DOCTEUR E. ROUX

Membre de l'Institut

Membre de l'Académie de Médecine et de l'Académie d'Agriculture

Directeur de l'Institut Pasteur

A MES MAÎTRES

MONSIEUR LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

Membre de l'Institut

Membre de l'Académie de Médecine et de l'Académie d'Agriculture

Professeur à la Faculté des Sciences

Chef de Service à l'Institut Pasteur

Hommage de reconnaissance.

MONSIEUR LE PROFESSEUR PAUL SABATIER

Membre de l'Institut

Prix Nobel 1912

Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse

Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Toulouse

Hommage de reconnaissance.

A MONSIEUR NGUYEN-VAN-HAI

Dôc-phu-su honoraire

Membre au grand Conseil

Ordre du mérite d'Annam, du Cambodge, du Laos

Chevalier de la Légion d'Honneur

Chevalier du Mérite Agricole

*En témoignage d'admiration
et de reconnaissance.*

A MES CHERS PARENTS

*Faible témoignage d'affection
et de reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547521_0034

Recherches sur le Latex de l'Arbre à Laque (*Rhus succedanea*) d'Indochine

Le Laccol et ses dérivés

INTRODUCTION

Tous, même les plus profanes, ont eu l'occasion d'admirer les magnifiques laques d'Extrême-Orient et particulièrement d'Indochine.

Ces produits utilisés depuis plus de deux mille ans par les artisans de ces contrées, étaient censés avoir une origine mystérieuse.

Les travaux de G. Bertrand en 1894 (1) ont permis de lever un coin du voile. La découverte de la laccase dans le latex de l'arbre à laque (*Rhus succedanea*) permet d'expliquer la combinaison au contact de l'air, de la laccase et du laccol en laque véritable.

Mais la nature chimique du laccol n'avait pas encore été complètement reconnue à cause de ses propriétés particulièrement toxiques (24, 37, 48, 68) et des difficultés que l'on rencontre au cours des recherches.

1. *C. R. Acad. Sc.*, t. 118, p. 1215-18, 1894. ; *Bull. Soc. Chim.*, t. 11, p. 717, 1894.

Cependant le latex de l'arbre à laque mériterait une vulgarisation courante en raison de ses merveilleuses propriétés, à savoir : outre sa beauté universellement connue, sa résistance aux agents physico-chimiques, son imperméabilité absolue, son pouvoir isolant, etc... Autant de qualités qui le distinguent des autres vernis et lui assurent un débouché important dans toutes les industries (aviation, électricité, carrosserie, ébénisterie, etc...).

Jusqu'à présent les propriétés malfaisantes du latex de l'arbre à laque ont enrayé le développement de son emploi et empêché sa plus grande vulgarisation. Pour favoriser celle-ci, il est absolument nécessaire de connaître la constitution chimique du laccol. Peut-être la laque végétale dont les prix sont élevés aujourd'hui sera-t-elle appelée, dans un avenir prochain, à concurrencer la laque artificielle à base de nitro-cellulose qui occupe, à l'heure actuelle, le premier rang dans l'industrie des vernis.

Si les difficultés de ses différents stades de préparation peuvent être simplifiées, la culture de l'arbre à laque prendra une extension plus grande et par conséquent la récolte du latex pourra suffire aux demandes du commerce.

Les études purement théoriques auxquelles nous nous sommes adonnés auront alors des conséquences pratiques et la science une fois de plus se sera mise au service de l'industrie.

Au point de vue industriel la laque offre de nombreux avantages, au point de vue biologique elle n'en

offre pas de moindres car la connaissance chimique des polyphénols complexes (*laccol*) permettra d'interpréter le processus intime des phénomènes oxydasi-ques. Question primordiale qui sera traitée plus loin.

On trouve dans le travail que je présente aujourd'hui, l'analyse et les propriétés du laccol, partie essentielle de la laque d'Indochine.

Ce travail comprend trois parties :

I. — Description botanique du *Rhus succedanea*

Récolte, usages du latex.

Etude historique et critique.

Travaux antérieurs.

II. — Recherches personnelles sur le laccol.

III. — Etude des dérivés du laccol.

Toxicité du latex et du laccol.

Résumé et rappel des conclusions.

Ces recherches ont été effectuées à l'Institut Pasteur de Paris, dans le laboratoire de Chimie biologique sous la direction de M. le Professeur Gabriel Bertrand, membre de l'Institut. Qu'il me soit permis d'exprimer à ce cher et éminent maître, ma profonde reconnaissance pour le bienveillant accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail long et difficile.

Georges Brooks.

Octobre 1928 — Janvier 1932.



PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Rhus succedanea Linné

Caractères botaniques.

On trouve en Extrême-Orient différentes espèces de *Rhus* dont les plus connues sont : le *Rhus vernicifera* (D. C.) ou haze du Japon et le *Rhus succedanea* (Linné fils) (fig. I) ou cày-son d'Indochine. Toutes deux appartiennent à la famille des Anacardiacees.

D'après la description de Pierre (60), le *Rhus succedanea* est un arbuste de 3 ou 4 mètres de hauteur, très vivace, au tronc grêle, à feuilles composées, imparipinnées, plus ou moins pressées au sommet des rameaux, le plus souvent glabres, assez longuement pétiolées et toujours plus longues que l'inflorescence. Folioles opposées, assez longuement pétiolulées, ovales ou oblongues, lancéolées, plus ou moins longuement acuminées, obliquées à la base, aiguës aux deux bouts, glabres ou pubescents, glauques ou pâles au-dessus ; munies de dix ou douze paires de côtes

souvent peu ascendantes. Fleurs polygames d'un bleu verdâtre ; grappes paniculées le plus souvent glabres. Pédicelles de même longueur ou plus ou moins longs

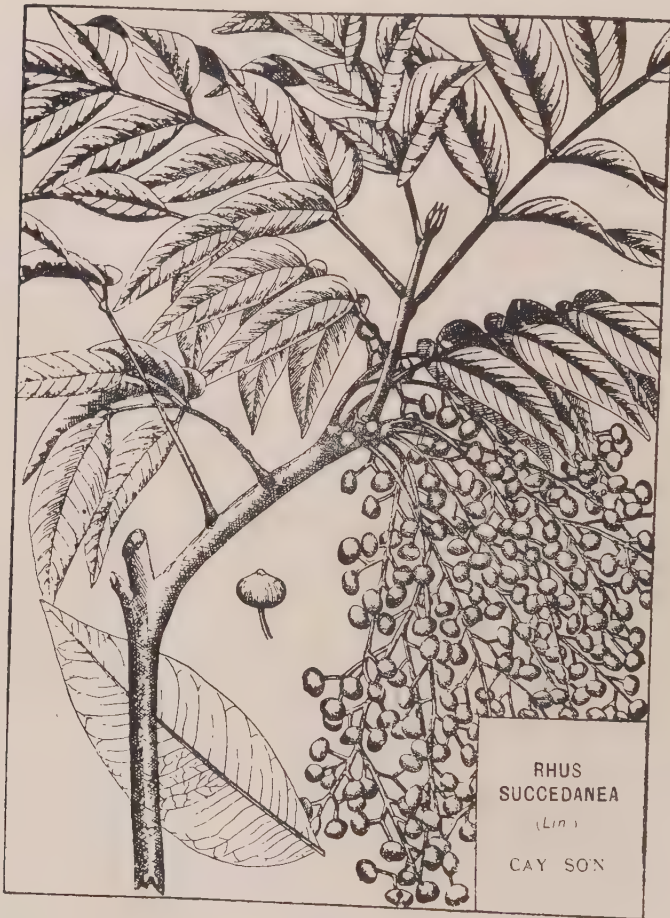


Fig. I

que les fleurs. Sépales toujours obtus, souvent crénelés, rarement papilleux. Pétales plus longs que le calice, elliptiques pourvus de trois ou quatre paires

de nervures quelquefois obscures. Etamines plus courtes, ou de même longueur que les pétales, vers la base. Disque cupuliforme, crénelé, souvent adné aux filets et aux pétales, vers la base. Ovaire dressé terminé par un style couronné par deux ou quatre lobes très courts et peu distincts. Drupe excentrique, le plus



Fig. II. — Jeune plantation de laquiers, non incisés.
Tonkin : Phu-Tho.

souvent un peu plus longue que large, variant de 5 à 10 mm. de longueur sur 4,5 et 9,5 mm. de largeur.

Cet arbuste précieux pousse partout en Indochine, aussi bien à l'état sauvage que cultivé, dans des terrains rocailleux impropres à toute culture, et surtout dans les régions de Phu-tho, Thanh-ba, Cà-m-Khê, Tuyên quang et Thai-nguyên (fig. II) (34).

Culture et récolte.

On met les graines en terre, en octobre après les avoir trempées dans l'eau pendant quarante-huit heures de façon à hâter la germination. On repique ensuite les jeunes plants. Au bout de la troisième année les laquiers acquièrent la grosseur du poignet et c'est à



Fig. III. — Stock de laque en paniers chez un marchand de Hanoi.

cette époque que l'on commence la récolte du latex. Les incisions sont pratiquées en forme de V par un large couteau embrassant la moitié du pourtour de l'arbre. Ces incisions sont commencées à la base. L'opérateur les continue toujours du même côté jusqu'à 2 m. 50 de hauteur environ ; après quoi, il s'attaque à la base de l'arbre du côté opposé.

L'incision faite, l'opérateur fixe à l'angle de V une grande coquille de moule fluviale dans laquelle va s'écouler lentement le latex qui exsude de la blessure. Ce qu'il importe dans ces opérations, c'est d'éviter un soleil trop ardent qui favorise l'oxydation du latex.

Le latex récolté, filtré, est mis dans des paniers en bambou imperméabilisés et placés dans des chambres un peu humides et tout à fait obscures (fig. II₁). Ces paniers sont recouverts d'un papier imprégné d'un mélange de laque et d'huile de Gorcinia et maintenus par des cercles de bambous. Le rendement est de 1.800 à 2.000 kgr. par hectare.

CHAPITRE II

Le latex et la laque.

Différence entre la laque et le stick-laque ou gomme-laque.

Avant de commencer l'étude du latex et de la laque il nous paraît utile de préciser les différences qui existent entre deux produits naturels qui portent le nom de « laque » : le stick-laque et celui qui provient du latex.

Stick-laque.

Le stick-laque, gomme-laque ou résine-laque est une sécrétion animale due à un insecte vivant en colonies innombrables comme l'abeille et la fourmi (47). L'insecte producteur le *Coccus-lacca*, *Tachardia-lacca*, R. Bld. ; *Cateria-lacca* Sign. (31) est un hémiptère de la famille des Coccidées. A la sortie de l'œuf, les larves de ce petit animal se répandent sur les végétaux porte-laque, le *Cajanus Indicus*, le *Ficus religiosa*, le *Shorea cochinchinensis* Pierre, etc... Elles s'incrustent autour des jeunes branches, enfoncent leur suçoir dans l'écorce et se soudent les unes aux autres à l'aide de leur sécrétion résineuse. Les mâles

s'échappent après leur métamorphose et vont à la recherche des femelles ; celles-ci, au contraire, restent enfermées dans des manchons où elles terminent leur existence.

Les branches ainsi entourées de résine et d'insectes sont vendues dans le commerce sous le nom de laque en bâton. On y distingue nettement à la cassure de petites logettes allongées qui sont remplies par la dépouille des cochenilles.

C'est avec ce produit brut que l'industrie prépare le shell-lac (laque en écaille), le button-lac (laque en boutons). Le nom de lac-dye ou lac-lake se rapporte à la matière colorante, retirée du corps même de l'insecte.

Les emplois de la gomme-laque sont des plus divers. Elle entre, en proportions variables, dans la fabrication des vernis à l'alcool pour la peinture et l'ameublement, et en fortes proportions dans la composition des disques de phonographes.

Cette courte description suffira à nous préserver de cette confusion si facile qui existe entre les deux produits naturels.

Le latex.

Tel qu'on l'obtient de l'arbre à laque le latex présente un aspect crémeux, tant par sa couleur que par sa consistance. Il possède une odeur légèrement butyrique au début et fortement acétique au bout de trois ou quatre ans.

En analysant un vieux latex (quatre ans) nous avons trouvé 0,270 pour 100 d'acide acétique. Nous avons mesuré la densité d'un échantillon de latex et nous avons trouvé : 1,154 à 18°.

Conservé dans des paniers (fig. III), il ne subit, même en plusieurs années, aucune modification essentielle. Par densité il se divise, après un repos prolongé, en quatre qualités (fig. IV) de prix et usages différents.

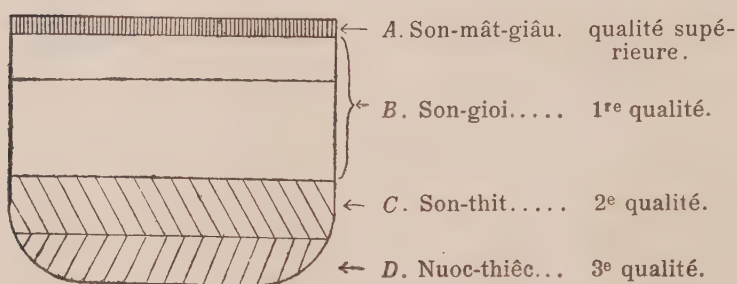


Fig. IV

Au-dessus se trouve le « son mât giâu » qui est le plus riche en laccol puis successivement le « son gioi », le « son thit » et le « nuoc thiêc » qui sont de plus en plus aqueux

C'est sous ces différentes qualités qu'on le trouve dans le commerce. Le Tonkin occupe la première place dans le trafic de la laque (exportation en 1929, 1,139 tonnes). (1)

Au contact de l'air, le latex brunit et se recouvre d'une pellicule d'un noir intense, insoluble dans les dissolvants usuels, résistant même aux liquides acides

ou alcalins. C'est surtout à cause de ses remarquables propriétés, que le latex de l'arbre à laque doit son emploi. Lorsqu'on l'applique sur le bois, les métaux, le carton, les tissus, le ciment, etc... avec certaines précautions (1), il donne un magnifique vernis noir à la fois brillant et inaltérable. Les orientaux s'en servent depuis plus de deux mille ans. Ce vernis est désigné sous le nom de *laque*. Résistant aux agents chimiques, inattaquable par les bactéries, il joue un rôle important dans la défense des organismes (61). Il est un mauvais conducteur de la chaleur ; c'est un isolant électrique parfait, son pouvoir isolant est de 1/10 plus grand que celui du mica (meilleur isolant connu jusqu'ici) (71). Sans se ramollir, les laques séchées à froid résistent à 410° ; séchées à chaud, elles ne commencent à charbonner qu'au point de ramollissement de l'aluminium, soit 550°. La laque, malgré sa dureté, est très souple, un fil de métal laqué peut être tordu en tous sens sans que la laque cède. L'eau de mer n'a aucune action sur elle.

Bref, la laque est inaltérable.

Historique de la laque en Indochine.

L'introduction des procédés du laqueur au Tonkin (37) remonte au règne de Lê-nhân-Tôn (1443-1460). Ce fut un nommé Trân-thuong-Công, qui rapporta ces procédés de la Chine, et plus exactement

1. Voir ci-dessous la toxicité du latex et du laccol.

du village de Quang-mi dans la province de Ho-nan. Il fut vénéré comme patron de la corporation des laqueurs. Ce personnage mourut comme ministre des finances et un temple fut élevé à sa mémoire dans son pays natal, village de Binh-vong province de Hà-dông.

Dès lors, le laquage est passé dans le domaine artistique et industriel au Tonkin. Il ne tarda pas à s'étendre un peu partout dans les autres pays de l'Indochine.

Laquage.

Pour laquer un objet on commence par boucher tous les trous, les inégalités et les imperfections variées du bois par une couche de laque pure étendue avec un pinceau fin et plat. Puis on étend sur la pièce une couche assez épaisse d'un mélange de laque et de kaolin, très onctueux au toucher. L'objet a alors une surface uniforme, qui, après séchage est frottée à la pierre ponce. On passe ensuite une couche de laque pure, qui donne un beau noir brillant, mais non verni.

Après séchage dans une atmosphère humide (1) il ne reste plus qu'à donner la teinte et l'éclat en posant une dernière couche.

1. Ce phénomène a perdu tout le mystère qui l'entourait depuis la découverte de la laccase dans le latex de l'arbre à laque, par M. le professeur G. Bertrand (voir plus loin).

Usages

La laque offre de multiples applications. Par sa beauté et sa résistance, elle mérite un débouché important dans l'aviation, l'artillerie, la carrosserie, l'ébénisterie, etc... et un avenir industriel peut lui être réservé comme enduit sous-marin (34). On fabrique aussi un ciment à la laque avec du riz glutineux, de l'huile, de la chaux et du sable. On fait même des portraits à la laque (38). Les violons de Crémone, très réputés, étaient, paraît-il, vernis à la laque (51). Enfin, au temps où l'alchimie était en vogue, la laque faisait partie des plus importants ingrédients qui composaient le breuvage de l'Immortalité ; aujourd'hui, on s'en sert encore en médecine chinoise, comme anthelminthique et emménagogue (48).

Malgré la très grande importance de la laque et malgré les recherches de divers savants, nos connaissances scientifiques sur ce vernis sont encore très incomplètes. Nous verrons plus loin les très belles recherches si fructueuses de G. Bertrand sur la diastase oxydante de la laque : la laccase ; nous verrons également comment ce savant a pu extraire de la laque le laccol, substance qui s'oxyde au contact de l'air, sous l'influence de la laccase et confère à la laque toutes ses qualités utiles. Ces importantes découvertes avaient déjà permis de se faire une idée très exacte des phénomènes produits pendant le

laquage, mais la constitution chimique du laccol nous était encore pour ainsi dire inconnue, c'est à ce problème que nous nous sommes attaché dans le présent travail.

CHAPITRE III

Étude historique et critique.

En 1883 Hikorokuro Yoshida (74) étudia la formation de la laque du Japon ou urushi, extrait du *Rhus vernicefera* D. C. Il constata que ce latex, étalé à la surface des objets et abandonné à l'air ne tardait pas à se transformer en un vernis noir.

Il précipita alors le suc frais par l'alcool et obtint un acide particulier, l'acide urushique, ainsi qu'un ferment soluble. Après quelques expériences, il supposa que le noircissement à l'air de la laque japonaise était dû à l'action d'une diastase oxydante sur l'acide urushique mais il ne réussit pas, bien au contraire, à en donner la démonstration. Il n'avait pas pensé, notamment, que cette transformation pourrait être produite par l'intervention d'une diastase hydrolysante, et que le noircissement était peut-être dû au dédoublement d'un corps non coloré ou qui doit d'abord s'oxyder pour devenir attaquable par la diastase, ou bien encore à l'évaporation ou à l'oxydation d'une substance qui empêchait l'action diastasique.

Faute d'avoir entrevu ces diverses hypothèses, H. Yoshida n'a pu appuyer sa supposition sur aucune

preuve. Il indique même dans son mémoire que le latex se conserve dans l'oxygène sec alors qu'il se transforme en un jour et demi à deux jours dans l'hydrogène, l'azote, le gaz carbonique humides.

De cette étude il ne ressort non plus aucune observation intéressante sur la nature chimique de l'acide urushique. L'auteur admet le caractère acide de ce dernier mais ne démontre pas l'existence du *groupe carboxyle*.

Pour trouver la solution nette et précise de ce phénomène singulier ainsi que la nature du principe noircissant de la laque il faut en venir aux recherches de G. Bertrand.

C'est à ce savant que revient le mérite d'avoir démontré le premier (1894) (1), la mystérieuse propriété que possède la laque de sécher par une véritable oxydation au contact de l'air quand on la maintient dans certaines conditions d'humidité.

Au cours de remarquables recherches sur la laccase du latex de l'arbre à laque (*Rhus succedanea*) d'Indochine, il fit remarquer que le principe noircissant du latex, qu'il a appelé laccol, se rapprochait des polyphénols par l'ensemble de ses réactions (1),

Deux années plus tard (1896) (11), en s'appuyant sur les observations précédentes, G. Bertrand détermina les rapports qui existent entre la constitution chimique des composés organiques et leur oxydabilité sous l'influence de la laccase. Il donna une règle

1. C. R. Acad. Sc., t. 118, p. 1215-1218, 1894.

générale qu'on trouve décrite dans son cours de Chimie biologique et détaillée dans ses recherches ci-dessous.

Règle générale.

Tous les corps nettement oxydables par la laccase appartiennent à la série aromatique. Ce sont principalement des polyphénols où les oxydryles phénoliques sont situés, les uns par rapport aux autres, soit en position ortho, soit en position para.

Cette règle confirme une fois de plus la propriété phénolique du laccol et ouvre aux chercheurs de nouveaux horizons.

CHAPITRE IV

Recherches de G. Bertrand.

Par de patientes et ingénieuses expériences relatives à l'explication des faits singuliers du séchage de la laque d'Indochine, ce savant a été conduit au nouveau type de ferments solubles auquel il a donné le nom générique « *d'oxydases* ».

Pour séparer les éléments constitutifs de ce latex on le délaie dans un grand excès d'alcool. Il y a formation d'un précipité volumineux que l'on sépare de l'alcool en centrifugeant ; on peut pousser la purification de ce précipité par une technique qui sera détaillée plus loin. La nouvelle substance diastasique ainsi obtenue, capable de fixer l'oxygène de l'air sur certaines matières organiques est la « *Laccase* ».

La Laccase.

C'est une substance blanche amorphe, friable, très soluble dans l'eau et le glycérol, insoluble dans l'alcool fort. Sa solution aqueuse même concentrée (20 à 25 %) reste fluide. En effet, la laccase est formée en presque totalité d'un glucide, voisin des gommes, qui

par hydrolyse avec des acides dilués donne du galactose et une proportion plus considérable d'arabinose. Chauffée légèrement avec HCl concentré en présence d'un peu d'orcine, la laccase donne une teinte violette (4) caractéristique des pentoses. Oxydée par l'acide azotique ($d = 1,2$), elle fournit 24 % d'acide mucique.

La laccase est assez hygroscopique ; desséchée soit à chaud, dans une étuve à 110–120°, soit à froid dans le vide sulfurique, elle reprend facilement à l'air libre 18 % d'eau. Elle renferme, en outre, une faible proportion de cendres et de matières azotées.

0 gr. 610 du produit desséché à 120° ont été calcinés avec de la chaux sodée. L'ammoniaque formée saturait 1 cmc. 95 d'acide sulfurique décime d'où :

$$N = 0 \text{ gr. } 0027 \text{ ou } 0,44 \text{ pour } 100.$$

Malgré cette faible proportion, l'azote ne doit pas être négligé. En admettant, comme pour d'autres ferments solubles que la laccase vraie possède la composition élémentaire des substances protéidiques, M. G. Bertrand considère le produit extrait du latex comme un mélange de laccase avec une gomme spéciale. L'analyse faite par ce savant sur la laccase donne la composition suivante :

Humidité (dosée à + 120°).....	7,40
Gomme (arabane et galactane).....	84,95
Laccase ($N = 0,40$ pour 100).....	2,50
Cendres.....	5,17

Cette substance n'agit pas sur l'amidon, la pectine, le saccharose, l'amygdaline, le myronate de potassium ou la fibrine. Elle diffère de la plupart des produits correspondants retirés d'autres sources et qui sont des mélanges de plusieurs ferments solubles avec la laccase.

Rôle du manganèse.

En effectuant l'analyse de la laccase, G. Bertrand avait été frappé de la richesse en Mn des cendres. Elles contenaient 0,002 à 0,003 pour 100 de ce métal. Il joue un rôle essentiel dans l'action oxydante du ferment soluble. En effet, certaines plantes comme la luzerne (*Medicago sativa* L.) renferment une laccase presque inactive (environ 1/50.000). Mais par l'addition d'une trace de sel de Mn (sulfate de Mn) l'activité augmente, et chose remarquable, croît proportionnellement avec la quantité de Mn ajoutée.

Il résulte donc que la laccase est une combinaison particulière de Mn. G. Bertrand a émis une nouvelle théorie. Il considère cette action comme la résultante de deux facteurs principaux (5) :

1° La *complémentaire activante* qui est une substance organique complexe généralement protéidique et :

2° La *complémentaire active*, généralement minérale. Le premier exemple de complémentaire active minérale a été le Mn et selon le vocable de G. Bertrand le *co-ferment* ou *co-diastase*.

Bref, le rôle important du Mn dans les phénomènes d'oxydation doit être rapproché d'autres faits analogues, à savoir l'importance du métal dans les phénomènes biologiques. Par exemple, dit Duclaux : « Ne pourrait-on appliquer cette idée au phénomène de la coagulation du sang et voir dans la chaux l'élément essentiel des diastases coagulantes » (36). M. Siccard (66) a signalé, à ce sujet, un fait qui se rapporte à certains caractères relatifs au sérum des purpuriques. Enfin la présence du calcium est nécessaire à l'activité du lab-ferment, du fibrine-ferment (Arthus et Pagès) (2) et de la pectase (G. Bertrand et Malèvre (6).

L'expérience démontre que le Mn entre dans la constitution de la laccase et doit être un élément fondamental de la cellule vivante. Ce qui conduit G. Bertrand à édifier la théorie des catalyseurs biochimiques.

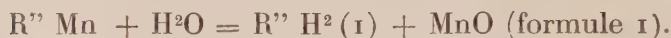
Synthèse des oxydases.

G. Bertrand a recherché si certains sels de Mn (7) ne possèdent pas, par eux-mêmes, le pouvoir de transporter l'oxygène sur certains composés organiques. L'expérience a confirmé cette séduisante hypothèse. Il constata qu'ils possèdent tous la propriété de fixer l'oxygène libre O^2 sur les corps oxydables par la laccase, et que les sels qui produisent l'oxydation la plus rapide sont ceux dans lesquels l'af-

finité de l'acide pour le métal est la plus faible, c'est-à-dire les sels des acides organiques et parmi ceux-ci, en général, ceux de poids moléculaire élevé.

Mécanisme de l'action de la laccase dans la réaction oxydante.

Les sels de Mn en solution aqueuse sont partiellement hydrolysés (formule 1), c'est-à-dire transformés par fixation d'eau en un mélange d'acide libre et de protoxyde de Mn.



On sait que le protoxyde de Mn s'oxyde spontanément au contact de l'air (formule 2). Au cours de cette oxydation, la molécule d'oxygène libre O^2 est nécessairement scindée en deux atomes non saturés, et par conséquent plus actifs : l'un d'eux se porte sur une molécule de protoxyde de Mn pour donner le bioxyde, tandis que l'autre peut se fixer indifféremment sur une nouvelle molécule de protoxyde ou sur un autre corps oxydable qui, seul, résisterait à l'oxygène moléculaire.



En présence du corps oxydable l'acide libre réagit sur le bioxyde de Mn.



1. R'' désigne un radical acide bivalent (électronégatif).

Il y a, en même temps, régénération du composé primitif ($R'' Mn$) et production de l'O atomique qui se fixe sur une nouvelle quantité de corps oxydable et les trois réactions se succèdent. Ceci explique comment une petite quantité de sel de Mn peut oxyder aux dépens de l'air une quantité théoriquement illimitée d'un corps oxydable.

Ces observations nous font donc concevoir les oxydases « comme des combinaisons spéciales de Mn dans lesquelles le radical acide, probablement de nature protéique et variable suivant le ferment considéré, aurait juste l'affinité nécessaire pour maintenir le métal en dissolution, c'est-à-dire sous la forme la plus propice au rôle qu'il doit remplir (8). Le Mn serait donc, dans cette conception, le véritable élément actif de l'oxydase, celui qui fonctionne à la fois comme activateur et comme convoyeur de l'oxygène ; la matière protéidique de son côté apporterait au ferment les autres caractères ; ce qui se manifeste par l'analyse élémentaire, l'action de réactifs (alcool, sels), et les agents physiques (chaleur, dialyse) ».

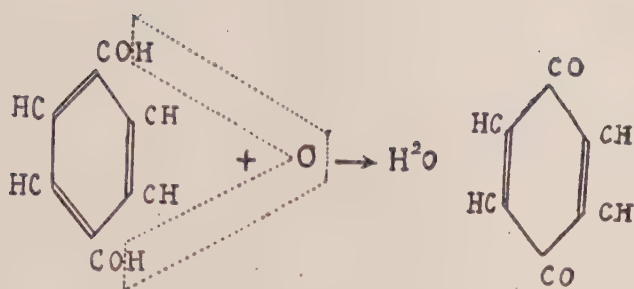
Pouvoir oxydant de la laccase.

Le mode d'action de la laccase est un problème primordial dans l'étude des ferments solubles oxydants. Une telle question nécessite de savoir sur quel corps elle porte et quels sont ses produits d'oxydation inconnus jusqu'ici. A cette étude il est très important de déterminer la *constitution chimique* du laccol et celle

des divers composés qui peuvent être engendrés au cours de sa transformation. Le laccol se prête mal à des expériences précises. Il est insoluble dans l'eau ; on ignore sa constitution et celle de sa combinaison avec l'oxygène, enfin son maniement est difficile, à cause de ses propriétés rubéifiantes (1). M. G. Bertrand (9) a tourné toutes ces difficultés en s'adressant à des phénols plurivalents, corps voisins du laccol et sans action délétère, solubles dans l'eau, comme la laccase, et possédant une composition et une constitution bien déterminées. C'est surtout avec l'hydroquinone que les résultats sont nets.

On met en contact, dans un ballon à robinet, un volume connu d'un mélange d'hydroquinone à 10 % et de solution de laccase, avec un volume d'air défini ; on accélère l'action en agitant constamment. Au début, le liquide se colore en rose et fonce de plus en plus. Au bout d'une heure environ, il se forme un précipité cristallin, vert métallique, qui s'accroît rapidement. C'est de la quinhydrone, combinaison équimoléculaire de l'hydroquinone en excès avec la quinone produite pendant la réaction, et dont le liquide exhale l'odeur forte et caractéristique. Dès lors, la nature de la réaction n'est pas douteuse. Nous voyons donc, que les hydrogènes phénoliques de l'hydroquinone ont passé à l'état d'eau, sous l'influence de la laccase par l'oxygène gazeux. La réaction se fait conformément à l'équation bien connue :

1. Voir toxicité du laccol, p. 82.



Hydroquinone

Quinone.

L'oxygène utilisé est sûrement emprunté à l'air, car d'un côté l'action s'arrête quand l'oxygène manque, de l'autre on constate la disparition de ce gaz dans l'atmosphère du ballon.

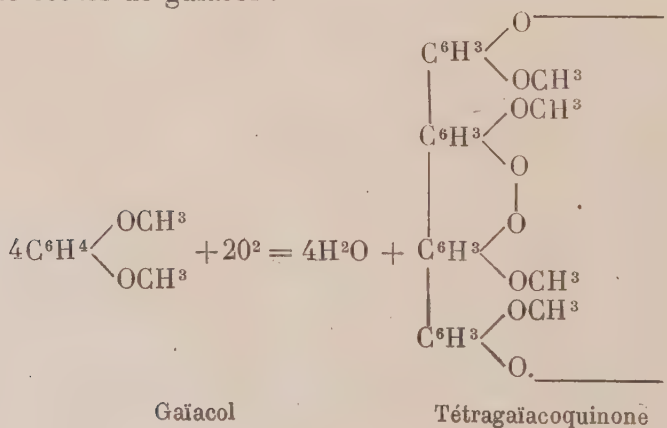
En l'absence d'oxygène, ou de laccase, ou en présence d'oxygène et de laccase bouillie cinq minutes à $+ 110^{\circ}$, l'hydroquinone peut être agitée plusieurs jours à l'air sans absorber d'oxygène ni subir d'altération. Ce qui démontre que la laccase joue un rôle d'intermédiaire entre l'oxygène libre et l'hydroquinone.

Le phénomène se complique avec les autres corps. Avec le pyrogallol il y a non seulement de l'oxygène absorbé, mais encore il est remplacé par du gaz carbonique.

Voilà le premier exemple connu d'une transformation diastasique avec échange gazeux, analogue à une respiration artificielle. G. Bertrand, puis J. de Réy Pailhade, et d'autres auteurs ont même supposé que la laccase jouait un rôle actif dans la respiration des

animaux et des plantes. A l'appui de cette supposition, G. Bertrand a reconnu que la laccase se rencontre dans un grand nombre de plantes à côté de substances qu'elle peut oxyder de la même manière qu'elle oxyde le pyrogallol, l'acide gallique et le tanin. Elle se trouve surtout en abondance dans les organes en voie de développement rapide et où les échanges respiratoires sont particulièrement actifs. Portier (61) confirme le même fait, et trouve aussi que la laccase, également répandue chez les animaux, est plus abondante dans les organes où la circulation est plus rapide et la respiration plus active.

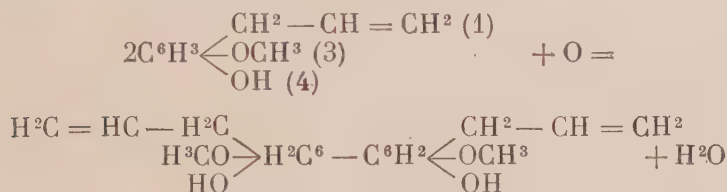
La laccase peut provoquer à la fois l'oxydation et la condensation des corps sur lesquels elle agit. Le gaïacol (10) présente à cet effet un type un peu différent dans la série des composés chimiques jusqu'à présent étudiés. La substitution de l'hydrogène des groupes oxhydriles de la pyrocatéchine par CH^3 n'empêche pas l'oxydation mais le phénomène devient plus complexe. Dans la réaction il intervient quatre molécules de gaïacol :



Chacune d'elles perd deux atomes d'hydrogène, il en résulte que les quatre restes de gaïacol se soudent, sous l'influence de la fonction phénolique et des carbones antipodes des différents noyaux. Ce corps obtenu est la tétragaïaquinone.

Dans certains cas, la laccase pourrait même provoquer une condensation consécutive à une oxydation portant sur le noyau benzénique et non sur la fonction phénolique.

D'après H. Cousin et H. Hérissey (33) elle transforme l'eugénol en déhydrodieugénol. Si l'on compare l'équation de l'oxydation suivante :



On voit qu'il y a condensation de deux molécules avec départ de deux atomes d'hydrogène (voir aussi Tyrosinase, p. 40).

La vanilline (28, 49) est transformée de la même façon en déhydrodivanilline, le thymol (1) en déhydrodithymol, etc...

On peut parfois distinguer pour certains corps ses isomères, l'un de l'autre, par la différence entre les colorations qui se manifestent pendant l'oxydation diastasique. C'est le cas des naphthols α et β (28) dont le premier se colore en bleu tandis que le second se colore en jaune foncé.

1. *J. Pharm.*, 1897, t. 26, p. 490.

Constitution des corps oxydables par la laccase.

G. Bertrand (11) a remarqué l'existence d'une certaine relation entre la constitution des corps organiques et leur oxydabilité sous l'influence de la laccase. Jusqu'ici, tous ces corps oxydables appartiennent à la série aromatique. Les plus attaquables, sont ceux qui fournissent le plus facilement des dérivés quinoïques. Les plus sensibles, contiennent dans leur noyau au moins deux des groupements OH ou NH², situés les uns par rapport aux autres, soit en position *ortho*, soit surtout en position *para*. Les isomères en *méta*, ou les composés analogues avec un seul OH ou un seul NH², sont peu ou pas oxydables.

Cette règle générale peut s'appliquer aux polyphénols, acides-phénols, amido-phénols, cyclo-amines, etc... Elle permet de prévoir, jusqu'à un certain point, la constitution des principes immédiats sur lesquels réagit la laccase et de la distinguer d'autres oxydases qui s'attaquent à des composés d'une constitution différente.

Les différents corps phénoliques sont oxydés par la laccase, et donnent des colorations intenses qui peuvent servir de réactif pour déceler cette diastase. Le plus sensible est la teinture de gaïac (12). Une solution alcoolique de quelques centigrammes de résine de gaïac exposée à l'air au contact de la laccase se colore bientôt en bleu. Cette réaction est si sensible

qu'elle permet de reconnaître immédiatement la présence d'une oxydase dans une coupe d'un organe végétal peu coloré. Il en est ainsi avec un grand nombre d'organes parenchymateux et incolores (les tubercules du dahlia et de la pomme de terre, le rhizome du balisier, les racines de la betterave et du navet, la tige de l'asperge, les pétales du gardénia, les pommes, les poires, etc...). La même réaction a lieu également, avec le suc cellulaire ou l'extrait aqueux d'un végétal.

Cet excellent réactif a permis à G. Bertrand de trouver facilement dans certains cas (12, 13), la présence de la laccase et d'en conclure au rôle considérable qu'elle joue chez les êtres vivants.

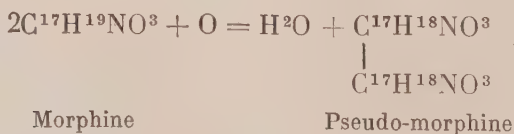
G. Bertrand et Bourquelot (29, 30) en ont trouvé également dans beaucoup de champignons. Ils ont constaté que le bleuissement des bolets dont s'était déjà préoccupé Schönbein, est dû à la laccase.

Plus tard, G. Bertrand (14, 16) reprit l'étude de ce phénomène pour voir si les matières organiques et minérales n'intervenaient dans la coloration des bolets. Pour cela, il a isolé de ces champignons, un polyphénol cristallisé et il l'a appelé *Boletol*. Ce chromogène présente tous les caractères d'un acide-phénol ; il peut donc être classé dans la série des corps oxydables par la laccase. G. Bertrand a montré que ce corps s'oxyde en présence de la laccase et de l'air pour donner un composé quinonique : la bolétoquinone, de couleur rougeâtre, dont les combinaisons

métalliques (alcalino-terreuses, magnésiennes, même alcalines) sont bleues.

Tyrosinase.

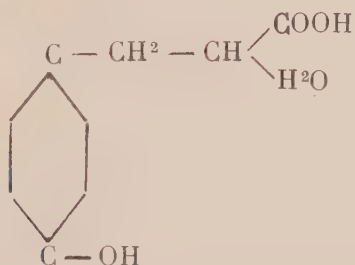
Un certain nombre de suc^s végétaux noircissent au contact de l'air, après avoir passé par des teintes variées. G. Bertrand reconnaît que certaines de ces colorations sont dues à une oxydation de la tyrosine renfermée dans ces suc^s, par un ferment soluble spécial, la *tyrosinase* (17). Ce nouveau ferment existe non seulement dans les végétaux désignés plus haut, mais encore dans beaucoup de champignons et particulièrement chez les Russules et les Lactaires. Il est beaucoup plus altérable que la laccase par la chaleur, il suffit d'un court chauffage de 60°-70° pour annihiler ses effets, tandis que la laccase supporte pendant plus de vingt heures la même température. Il diffère surtout de cette dernière oxydase en ce qu'il oxyde la tyrosine. Pourtant il y a une analogie entre ces deux diastases, qui possèdent l'une et l'autre la propriété d'oxyder et de condenser des corps phénoliques. Ainsi, la tyrosinase transforme la morphine en pseudo-morphine (18) par une oxydation comparable



à celle déjà attribuée dans la transformation par la

laccase du gaïacol, vanilline, thymol, eugénol, etc...

La tyrosinase est moins répandue dans la nature que la laccase, mais elle se trouve souvent avec celle-ci dans le même suc végétal (19). Tous les corps oxydables par la tyrosinase sont peu connus. Les recherches de G. Bertrand sur le noircissement du suc de tubercule de dahlia, du suc de betterave et d'un champignon voisin des agaries; le *Russula nigricans*, montrent que la coloration est due à l'oxydation incomplète de la tyrosine par la diastase. G. Bertrand (20) a montré de plus que tout corps oxydable par la tyrosinase renferme un OH phénolique et que l'oxydation paraît se porter sur ce point de la molécule. Si l'on compare la rapidité de cette oxydation avec la formule de constitution de la tyrosine



on constate outre l'oxhydrile phénolique l'existence d'un groupement NH^2 situé dans sa chaîne latérale et non dans son noyau. L'expérience faite sur un grand nombre de dérivés de la série de la tyrosine (20) confirme cette supposition. Chose remarquable, au cours de cette oxydation il se produit toujours des couleurs variant du rouge au brun selon la constitution du corps sur lequel se porte l'oxygène. Plusieurs

dérivés de la tyrosine se rencontrent dans la nature et il serait possible que plus d'un pigment végétal soit le résultat d'une réaction diastasique intracellulaire.

La tyrosinase joue un rôle très important dans le mécanisme de la production des pigments noirs (mélanine). La coloration de l'hémolymphe (40) et des téguments (42) de certains insectes, la formation de l'encre de seiche (43), la coloration noire des tumeurs mélaniques du cheval (44), la coloration du pain bis (3), etc. sont dues à cette diastase.

Travaux antérieurs.

En 1905 Tschirch et Stevens (69) étudièrent eux aussi l'acide urhusique ou laccique de Yoshida et tentèrent de séparer, de cette substance, diverses fractions solubles dans l'éther de pétrole. N'ayant pas trouvé les caractères d'un acide, ils nommèrent urushine et d'après ces auteurs l'acide urushique serait un mélange. Ces recherches furent détruites peu après par R. Majima et cette fausse dénomination, selon la règle de G. Bertrand, n'eut plus lieu d'exister.

R. Majima et ses collaborateurs reprirent (1907-1909) (54, 55) l'étude de l'acide urushique de la laque japonaise, laque provenant du *Rhus vernicefera* D. C. Ce dernier diffère du *Rhus succedanea* d'Indochine par bien des points. Tout d'abord par ses caractères botaniques. Le *Rhus vernicefera* est un arbre très robuste

atteignant en moyenne une hauteur de douze mètres, tandis que le *Rhus succedanea* est un arbrisseau au tronc grêle ne dépassant pas quatre mètres. Les graines du premier se distinguent de l'autre en ce qu'elles fournissent de la cire (34) (1) ; quant au latex récolté, il est de qualité inférieure à celui d'Indochine.

Appliquant la technique de G. Bertrand, ces auteurs purent séparer les principes immédiats du latex et dénommèrent *Urushiol* la partie soluble dans l'alcool qui n'est autre que l'acide urushique de H. Yoshida. Cette désinence rappelle la parenté chimique de ce produit avec le laccol. La constitution chimique de l'urushiol n'est pas encore définitivement éclaircie, malgré de nombreuses recherches de Majima et de ses collaborateurs (54, 55, 56, 57, 58).

Dans le but de comparer l'urushiol avec le laccol R. Majima étudia un latex qui lui parvint indirectement d'Indochine. C'est pour cette raison qu'il n'est pas affirmatif sur l'origine botanique de ce latex et on peut lire dans une communication publiée en 1922 (p. 193) dans le *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (57). « Il est probable qu'il provient du *Rhus succedanea* d'Indochine ». Il est probable mais il n'est pas certain. Guidé par cette supposition il nomma aussi laccol-Bertrand la par-

1. A titre documentaire :

	Matières grasses %
Rhus vernicefera (Japon).....	17,0
Rhus succedanea (Tonkin).....	6,50

tie soluble dans l'alcool. Partant de ce laccol, il obtint, par réduction, l'hydro-laccol et par oxydation de ce dernier l'acide stéarique. La présence de cet acide gras le conduisit à émettre l'hypothèse suivante :

« Notre supposition que l'hydrolaccol est un homologue supérieur de l'hydro-urushiol est confirmée par la formation de l'acide stéarique » (même communication que ci-dessus, p. 194) (57) car Majima avait trouvé par oxydation de son hydro-urushiol de l'acide palmitique.

Ce résultat, si concluant, nous semble cependant paradoxal puisque l'auteur est incertain sur l'origine et sur la pureté de la matière première qu'il emploie.

S'il a vraiment étudié le latex du *Rhus succedanea*, on peut se demander s'il ne s'agit pas d'un latex vendu dans le commerce, car il n'existe encore aucun moyen de contrôle permettant de s'assurer que le latex employé est absolument pur (34). Le latex trouvé sur les marchés ou même chez les laqueurs est toujours mélangé avec de l'huile d'Abrasin (1) dans des proportions considérables (40-50%) (34). Cette addition frauduleuse est déjà signalée par le jésuite d'Incarville en 1735 (2) et plus récemment par Ch. Crevost en 1927 (34).

Dans ces conditions R. Majima a dû se trouver en

1. L'huile d'Abrasin servant à faire le mélange avec le latex de l'arbre à laque est extraite des graines d'Aleurites Montana, Wils (34).

2. J. Lewkowitsch. Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires, t. 2, p. 642, 1909, Dunod. Paris.

présence d'acide stéarique après hydrogénation (1) et oxydation de ce mélange de laccol et d'huile d'Abrasin (1).

Si le chimiste japonais n'a pas travaillé sur le latex du *Rhus succedanea*, il nous reste à envisager s'il s'est servi de latex provenant d'autres espèces d'arbres à laque d'Indochine (*Melanorrhoea laccifera*, Pierre ; *Melanorrhoea usitata*, Wall).

Enfin, à supposer que R. Majima ait travaillé sur un latex pur, il reste à vérifier si l'acide stéarique est réellement obtenu par oxydation de l'hydrolaccol.

Il résulte donc de cet exposé historique que la nature chimique du laccol est loin d'être élucidée.

C'est à ce problème si complexe que nous nous sommes efforcés d'apporter quelques précisions. Au cours de nos recherches, nous avons eu l'occasion de reproduire les expériences de R. Majima et nous avons pu constater que nos données analytiques ne concordaient pas avec celles de ce chimiste (2).

1. L'huile d'Abrasin est constituée principalement par le glycéride de l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2 = CH^3(CH^2)^7 - CH = CH - (CH^2)^7 - COOH$. Voir ci-dessus (2) J. Lewkowitsch, p. 640. L'existence de la liaison éthylénique dans la molécule d'acide oléique le rend apte à fixer deux atomes d'hydrogène pour devenir de l'acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2$ que l'on retrouve intégralement après l'oxydation (46).

2. Voir oxydation de l'hydrolaccol (p. 74).

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Recherches personnelles.

Le laccol.

Le laccol est la partie principale de la laque d'Indochine (*Rhus succedanea* Lin.) qui, par suite d'une transformation particulière, effectuée sous l'influence combinée de l'oxygène et de la laccase, transforme le latex en un vernis d'un brillant incomparable. Pour nos recherches nous avons employé le latex pur de la qualité supérieure désigné sous le nom de « son mât dâu » (huile miel de laque). C'est la partie la plus riche en laccol.

Préparation. — Pour séparer le laccol de la laccase, nous avons suivi la technique de G. Bertrand (22).

Latex dit " son mât dâu ".....	100 gr.
Alcool à 95°.....	500 cc.

Verser lentement et en agitant continuellement l'alcool dans le latex ; le principe générateur de la laque, qui était en émulsion, passe dans la liqueur

tandis que la laccase se précipite (1). On centrifuge immédiatement pour éviter toute oxydation. Au bout d'une demi-heure de centrifugation, on réunit les liqueurs alcooliques (1), on les distille dans le vide, puis on agite le résidu avec de l'eau et de l'éther; l'eau retient un peu de glucose, des sels minéraux, etc... tandis que l'éther s'empare du laccol. On le décante et on l'évapore dans une atmosphère de gaz carbonique ou d'hydrogène.

		%
Rendement de 100 gr. de latex	{ Laccasse	10
	{ matières insolubles.....	0,526
	{ sucre évalué en glucose ...	1,52
	{ Laccol	75-85

On peut aussi séparer le laccol en le précipitant des liqueurs alcooliques par l'acétate neutre de plomb, lavant le précipité et le décomposant par un courant de gaz sulfhydrique, on filtre à la trompe pour séparer le sulfure de plomb et la solution est distillée dans le vide.

Propriétés. — Le laccol ainsi obtenu est une huile, épaisse, insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène et le ligroïne. Au contact de l'air, le laccol se

1. Il reste un précipité volumineux qu'on délaye à plusieurs reprises dans l'alcool, en centrifugeant chaque fois, on filtre, jusqu'à ce que le liquide de lavage cesse de se troubler par addition d'eau. Le précipité, devenu gris foncé au cours des manipulations, est ensuite repris par l'eau distillée froide; il s'y dissout à l'exception d'un faible résidu noirâtre (produit d'oxydation du laccol, matières insolubles, etc.) qu'on sépare par le filtre. et la liqueur est versée dans un grand excès d'alcool: la substance dissoute se précipite de nouveau; on la recueille et on la dessèche dans le vide.

colore en rouge foncé et se résinifie à la longue. Son oxydation est rapide quand il est en présence de la soude. En solution alcoolique il réduit le chlorure ferrique ; le mélange prend une coloration verte et dépose un précipité noir et amorphe ; il réduit à froid la solution ammoniacale de nitrate d'argent. L'acétate de plomb donne un précipité blanc, devenant bleu-verdâtre. Toutes ces réactions, et la règle de G. Bertrand, nous permettent de classer avec certitude le laccol dans la série de diphénols et, particulièrement des orthodiphénols.

Si l'on précipite une solution alcoolique de laccol, comparativement par l'eau et par une solution aqueuse de laccase, préparée à froid, on obtient deux émulsions blanches ; mais, tandis que la première se conserve sans altération apparente, la seconde brunit rapidement, surtout si on agite au contact de l'air. En l'absence de l'oxygène, il n'y a aucune coloration.

Ce qui explique pourquoi les laqueurs se servent de chambres humides pour assurer la formation de leur vernis. C'est un tour de main capital dans l'industrie de la laque. Le laccol existe en émulsion à l'état naturel, mélangé avec la laccase. Dans une atmosphère sèche, l'évaporation de la faible quantité d'eau qu'il renferme est rapide et la laccase, active seulement à l'état dissous, n'a pas le temps d'agir.

Nous avons distillé le laccol dans le vide à 160-165 (sous pression de 10 à 15 mm.) ; il passa une substance qui aussitôt cristallisa dans le tube latéral du ballon distillatoire. Nous avons reconnu que cette

substance est de la pyrocatéchine. La partie principale distille entre 280 à 290° à la même pression. C'est un liquide d'un jaune clair, mais qui brunit rapidement au contact de l'air. Conservé dans le vide ce liquide se prend en masse, mais plusieurs tentatives ont été vaines pour séparer les cristaux. La densité du produit distillé est de 1,0227 à 18°. Le rendement est de 30 % de laccol pur.

Dérivés du laccol.

Diméthyl-laccol. — On chauffe en tube scellé, à 125–130° pendant huit heures, 20 gr. de laccol brut, 30 gr. d'iodure de méthyle et 3 gr. 5 de sodium en solution dans l'alcool absolu.

Après refroidissement le contenu du tube est évaporé pour chasser l'excès d'alcool et d'iodure de méthyle. Au résidu on ajoute une solution alcaline et on extrait le dérivé par l'éther ; celui-ci est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et après évaporation de l'éther, il laisse un résidu huileux moins coloré que le laccol. Ce résidu est séché dans le vide sulfurique et distillé ; il passe un liquide jaune-citron à 265–275° sous 10–15 mm. Le rendement est de 20 %. Il ne se colore pas par le perchlorure de fer et présente les constantes suivantes :

$$d_{18^{\circ}} = 1,0685 \qquad n_{18^{\circ}} = 1,5040.$$

L'étude de ce corps a été interrompue car le dosage du groupe méthoxyle par la méthode Zeisel (76) indique que la fonction phénolique n'est pas complè-

tement bloquée. Cette difficulté est due probablement à une question de température et à l'impureté du laccol.

Diacétyl-laccol. — A 20 gr. de laccol brut on ajoute 200 gr. d'anhydride acétique fraîchement distillé (1), on maintient le mélange à petit feu pendant huit heures. Après élimination de l'excès d'anhydride par distillation, on extrait le résidu par l'éther, on le lave par une solution de carbonate de sodium à 10 %, ensuite à l'eau distillée. La solution étherée est évaporée, séchée dans le vide sur de la chaux pour la débarrasser des dernières traces d'anhydride acétique. Le produit ne distille pas très facilement et paraît se décomposer comme il en résulte de l'analyse suivante :

Analyse :

Substance	NaOH $\frac{N}{10}$	Acide acétique %
0,472	8 ^{cc} ,7	11,02
Le chiffre théorique donne....		28,84

A 285–290° sous une pression de 18 mm. il passe un liquide jaunâtre, qui brunit au contact de l'air et se colore en vert avec le perchlorure de fer. Le rendement est de 12 %.

En raison des multiples difficultés que nous avons rencontrées, l'étude de ces deux dérivés n'a pas été poursuivie.

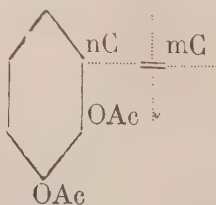
1. L'addition de chlorure de zinc n'est pas nécessaire.

CHAPITRE II

Oxydation du diacetyl-laccol

Nous avons employé la méthode indiquée par Hilditch (46) pour l'oxydation du dérivé diacetyl-laccol. Nous rappelons que cette méthode consiste à oxyder par le permanganate de potassium les corps gras en solution acétonique. Les liaisons éthyléniques sont coupées et il y a formation de glycérides acides : la trioléine donnera ainsi la triazélaïne. La présence d'une ou plusieurs fonctions acides dans ces glycérides a pour conséquence leur solubilité dans une solution de carbonate de sodium. Il suffira donc qu'un glycéride contienne une seule molécule d'acide éthylénique (l'acide oléique, par exemple) pour que l'oxydation se porte à l'endroit de la double liaison et que le glycéride résultant soit soluble dans le carbonate de sodium.

Du point de vue qui vient d'être exposé, s'il existe une double liaison éthylénique dans le diacetyl-laccol, l'oxydation doit s'effectuer, conformément à cette méthode, selon le schéma ci-dessous :



Technique. — Dans un ballon en pyrex de 3 litres on dissout 45 gr. de diacétyl-laccol brut dans 1.000 cm³. d'acétone anhydre ; à cette solution on ajoute à froid et doucement, en l'espace de trois heures, environ 150 gr. de permanganate de potassium finement pulvérisé. On porte à l'ébullition à reflux pendant un quart d'heure puis on distille l'acétone et on sèche le résidu dans le vide. On obtient ainsi une poudre colorée en brun par le bioxyde de manganèse. Ce résidu est alors intimement mélangé avec 200 gr. de métabisulfite de sodium pulvérisé et introduit dans un ballon de 5 litres en pyrex. On verse un litre d'eau à 60-70° par petites portions en agitant vivement, il se produit alors une forte élévation de température. On ajoute de nouveau une solution de 80 gr. de métabisulfite dans 300 cm³. d'eau avec laquelle on rince le ballon dans lequel a été effectuée l'oxydation. Cette opération a pour but de transformer le bioxyde de manganèse en sulfate de manganèse ; il y a mise en liberté de soude et la solution est acidifiée par addition de 500 cm³. environ d'acide sulfurique à 25 %. On chauffe ensuite légèrement pour obtenir une solution limpide.

Au cours de ce chauffage il se forme un résidu que l'on sépare par filtration et qu'on lave avec un peu d'eau. Le filtrat et l'eau de lavage sont réunis et la solution est agitée avec de l'éther sulfurique pour dissoudre les acides gras. La solution éthérée est agitée avec du carbonate de sodium à 10 %, l'éther évaporé ne donne pas de résidu ; quant à la solution

aqueuse, on la décompose par un léger excès d'acide chlorhydrique à 20 % qui déplace l'acide gras. Un abondant précipité surnage, on l'extrait par l'éther ; tout est soluble et la solution éthérée est fortement colorée en brun. L'odeur caractéristique des acides gras inférieurs de la série $C^nH^{2n}O^2$ dont $n < 6$, se dégage très nettement. Cette solution éthérée s'évapore rapidement en laissant un résidu qui se prend en masse. Ce résidu pèse 1 gr. 562. Plusieurs essais sont vains pour doser les acides volatils; étant donné probablement leur faible quantité. C'est là le produit principal qui permet d'interpréter la position de la liaison éthylénique.

Jusqu'ici les résultats obtenus sur le laccol et sur ses dérivés sont peu nets. Disposant de peu de matière première et de temps, nous sommes obligé d'arrêter là ces recherches pour diriger nos efforts dans une autre voie.

Dans les pages qui vont suivre on trouvera, cette fois, des résultats précis qui permettront d'avoir une conception plus exacte de la constitution chimique du laccol.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Sur l'hydrogénation catalytique du laccol

D'après nos observations faites jusqu'ici sur le laccol nous croyons, *a priori*, admettre la constitution d'un ortho-diphénol avec une longue chaîne latérale non-saturée R (formule I).



Ses dérivés diméthylés et diacétylés ont été seulement obtenus à l'état de liquide de consistance sirupeuse, incristallisables. Leur point d'ébullition est très élevé. Pour épargner toutes ces difficultés, nous avons appliqué au laccol la méthode de réduction catalytique de Willstätter (73) en présence de noir de platine à froid et c'est avec beaucoup de facilité que nous avons obtenu de l'hydro-laccol. Sa double liai-

son est complètement saturée par deux atomes d'hydrogène comme le faisait prévoir le calcul. C'est le premier dérivé cristallisé du laccol et il présente, comme on verra dans le chapitre de l'hydrolaccol, la formule $C^{22}H^{38}O^2$. La constitution chimique du laccol trouve ici un appui indiscutable.

L'hydrolaccol obtenu après la réduction présente les mêmes réactions qualitatives que le laccol et, comme elles dépendent des deux fonctions phénoliques qui sont restées intactes, l'hydrogénation a dû se porter sur la chaîne latérale non saturée. Il est intéressant de voir qu'il existe par là une analogie avec les réductions connues des acides gras non saturés. Prenons par exemple les acides oléique, linoléique, linolénique, tous trois peuvent être réduits facilement en acide stéarique saturé. Ce qui permet de supposer l'existence dans le noyau benzénique de deux groupes oxhydriles phénoliques en ortho ainsi que la présence d'une chaîne latérale non saturée en $C^{16}H^{31}$, voisine de la molécule.

Catalyseur.

Préparation. — L'activité du noir de platine dépend beaucoup de son mode de préparation. En employant le procédé de Loëw (52) qui consiste à réduire le chlorure en milieu alcalin par le formol à 40 %, on obtient un catalyseur puissant. Il est nécessaire d'apporter le plus grand soin à sa préparation, car de faibles modifications dans la conduite de l'opération

peuvent réduire l'activité du catalyseur. Je donnerai donc en détail son mode opératoire.

On attaque le platine par l'eau régale fortement chlorhydrique (quatre parties HCl d = 1,19 pour une NO³H d = 1,33). On chauffe doucement jusqu'à disparition complète du métal. On évapore alors à siccité et à deux reprises différentes, on traite le résidu par HCl que l'on évapore chaque fois à sec. Ce traitement a pour but d'éliminer les composés nitrés dont la présence est nuisible.

On dissout 10 gr. de chlorure de platine ainsi obtenu dans 12 cm³. d'eau (1) puis on mélange à 14 cm³. d'aldéhyde formique à 40-50 %.

Le tout est refroidi dans la glace. On verse alors goutte à goutte, une solution de 10 gr. de soude caustique dans 15 cm³. d'eau (2), en ayant soin d'agiter constamment et d'éviter toute élévation de température. Cette addition exige une heure et demie ; le mélange est alors abandonné jusqu'au lendemain. On filtre à la trompe ; le filtrat est légèrement jaunâtre et contient un peu de chlorure de platine non réduit que l'on peut recueillir en chauffant la solution au B. M. La filtration terminée, on lave le platine ; mais bientôt, ce métal finement divisé commence à absorber

1. On constate qu'il reste toujours un peu de chlorure platiné insoluble provenant de l'évaporation à sec, dont la présence ne gêne en rien.

2. Le noir de platine obtenu avec un excès d'aldéhyde formique et avec de la lessive de soude concentrée se dépose bien si, après la précipitation, on chauffe à peu près 1/4 d'heure et ceci facilite le lavage.

l'oxygène d'une façon assez vive ; la température s'élève vers 50° et avec de petits crépitements, cette boue se transforme en une masse poreuse et légère. Après un repos de plusieurs heures, on recommence le lavage jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus aucun louche avec le nitrate d'argent (1). Le noir, bien lavé, est mis à sécher dans le vide sulfurique et peut être employé dès le lendemain.

Régénération du catalyseur. — Le catalyseur récupéré à la fin de l'opération est fatigué et perd ses propriétés catalytiques (2). On doit le transformer en chlorure et le précipiter de nouveau.

Appareil employé pour l'hydrogénation.

L'appareil que nous avons employé pour l'hydrogénation comprend :

- 1° Un appareil de Kipp pour la production d'hydrogène ;
- 2° Deux flacons F et F' de laboratoire à tubulure inférieure ;
- 3° Une éprouvette à pied gradué E, ayant environ 1.000 à 1.200 cmc. de capacité ;
- 4° Un tube de communication en T à deux robinets ;

1. Il est bon de continuer le lavage car cette partie de la préparation est importante. Si elle est incomplète, on risque d'avoir un noir inactif.

2. Croyant à une fatigue temporaire du métal, nous avons essayé de le rendre actif en le lavant plusieurs fois à l'éther et en le séchant à l'étuve à 200° ; mais l'expérience démontre que le catalyseur est incapable de provoquer la moindre hydrogénation.

5° Un agitateur mécanique supportant le flacon F.

L'hydrogène doit être soigneusement purifié pour que le catalyseur ne soit pas souillé. On le fait passer dans trois flacons laveurs, dont le premier contient une solution de permanganate fortement alcalinisée, le second la même solution mais saturée, le troisième de l'acide sulfurique concentré, additionné d'un peu de la solution de permanganate. Ces trois réactifs oxydent et arrêtent presque tous les composés hydrogénés provenant de l'emploi de zinc et d'acide chlorhydrique du commerce.

Chargement de l'appareil. — On ouvre d'abord les robinets r et r_1 pour chasser l'air du gazomètre en empêchant l'eau d'arriver jusqu'au fond de E. Cela fait, on ferme r et on ouvre r_2 ; par l'ouverture A du flacon F on fait arriver de l'hydrogène purifié. Quand l'air du flacon F est complètement chassé on ferme r_1 et on déplace F' en D. On ouvre r , l'eau du gazomètre E est remplacée par l'hydrogène, on remonte alors F' et on ouvre r_1 ; ceci pour purger des dernières traces d'air qui pourraient rester dans l'appareil. Il est utile de répéter trois ou quatre fois cette opération. On arrête l'arrivée d'hydrogène en fermant A quand le niveau d'eau du gazomètre atteint celui du flacon F'. On note le volume d'hydrogène. Avant de mettre en marche l'appareil mécanique à secousses, on ne doit pas oublier de remettre le flacon F' en place et de s'assurer qu'il n'y a pas de fuite de gaz.

La figure V représente le schéma de l'appareil d'hydrogénation.

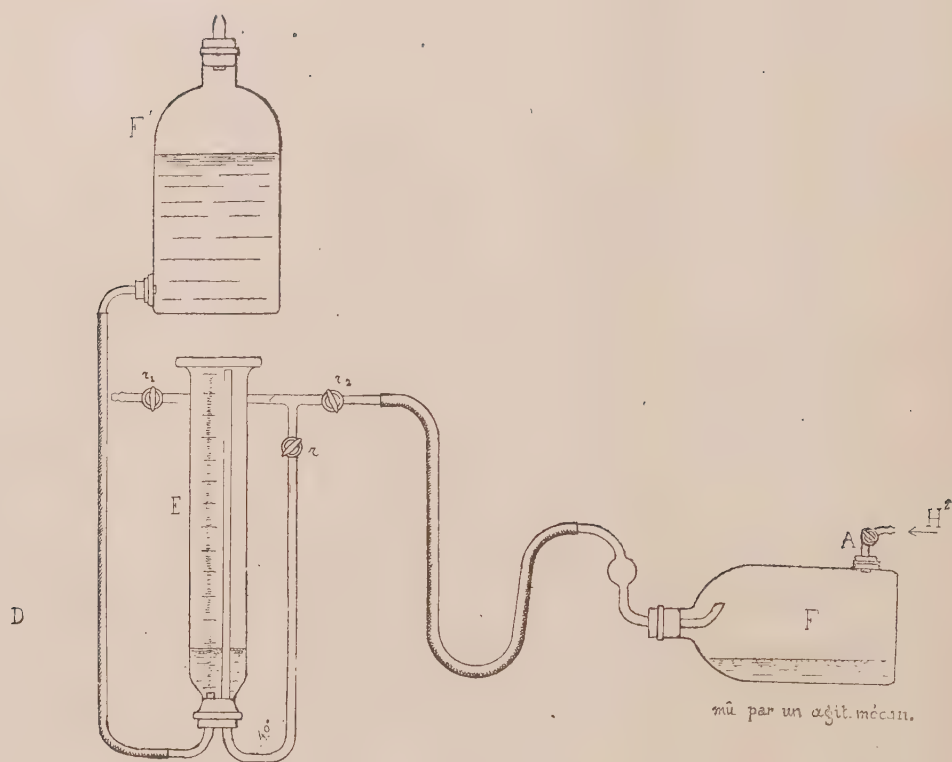


Fig. v. Appareil d'hydrogénation.

Note. — Les solvants que nous avons employés au cours de nos recherches ont été soigneusement purifiés.

CHAPITRE II

Hydro-Laccol



Préparation. — Dans le flacon à réaction F (fig. V) on mélange 25 gr. de laccol brut avec 1 gr. 5 de noir de platine (1) puis on dilue ensuite dans 50 cm³. d'alcool absolu. On charge l'appareil et on met en marche l'agitateur mécanique. L'absorption a lieu au début, très rapidement avec dégagement de chaleur, mais se ralentit vers la fin.

Voici, à titre d'exemple, la marche d'une opération :

Volumes d'H absorbés	Temps	Temps pour absorber 500 cc.
500 cm ³	3 minutes	3 minutes
1.000 —	7 —	4 —
1.500 —	22 —	15 —
2.000 —	42 —	20 —
2.500 —	75 —	33 —
3.000 —	123 —	48 —
3.500 —	195 —	72 —

L'hydrogénation est terminée lorsque le niveau

1. Cette précaution est indispensable, car il arrive que les vapeurs du solvant, mélangées à l'air, s'enflamment au contact

d'eau du gazomètre E reste constant. Après trois heures et demie d'agitation, 3.350 cmc. d'hydrogène ont été absorbés ($p = 740$ mm, $t = 20^{\circ}$). La solution alcoolique de l'accol est filtrée pour débarrasser le platine, par évaporation du solvant, on obtient un résidu moins coloré qui se solidifie rapidement.

Purification. — Nous avons essayé de purifier le corps obtenu en le faisant cristalliser dans du benzène. Les cristaux fortement colorés sont pressés entre des papiers-filtres afin d'éliminer les impuretés, mais ce procédé de purification occasionne une perte considérable de matière et le corps pur fond à une température très basse.

Pour éviter cet inconvénient nous avons purifié le produit hydrogéné par distillation fractionnée dans le vide. Après douze distillations effectuées dans le ballon de Ladenburg à deux boules nous avons obtenu finalement sous une pression de 8-10 mm. 7 grammes de substance pure passant entre 265° - 275° . Avant d'atteindre la température d'ébullition il a passé vers 150 - 165° des cristaux, abondants, blancs dont l'identification sera donnée plus loin.

Propriétés. — L'hydrolaccol purifié est facilement soluble à froid dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, l'acide acétique, le chloroforme, également soluble dans l'éther de pétrole. En recristallisant dans

du noir au moment où l'on fait tomber celui-ci dans le liquide. On peut aussi éviter cet accident fâcheux en chassant l'air du flacon F par un courant de gaz carbonique avant l'introduction du noir.

un peu de xylol, on obtient des aiguilles très fines fondant à 62°-63° (tube capillaire).

$$d_{64} = 0,9125$$

En solution alcoolique l'hydrolaccol présente les mêmes réactions que le laccol. Se colore en vert par le perchlorure de fer 1 ‰, par addition de quelques gouttes de bicarbonate de sodium 10 ‰ la coloration devient rose, par la soude elle devient rouge violacée. Avec le réactif Denigès (35) la zone de séparation est rouge surmontée d'un anneau verdâtre. Il donne un précipité blanc avec l'acétate de plomb. La solution ammoniacale de NO^3Ag est réduite ainsi que la liqueur cuproalcaline. Le brome est décoloré en solution acétique. Ce qui nous rassure sur la présence de deux oxhydryles phénoliques (OH) non touchés par l'hydrogénation.

Combustion

Substance	CO^2	H^2O	C %	H %
0,2744	0,7954	0,2753	78,92	11,40
0,2547	0,7360	0,2593	78,79	11,37
0,2806	0,8144	0,2875	79,05	11,42
0,2747	0,7927	0,2826	78,83	11,50
0,2499	0,7246	0,2590	79,07	11,59
Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{38}\text{O}^2$			78,97	11,45

Poids moléculaire. — La détermination cryoscopique de l'hydrolaccol a été faite dans du phénol. Le dépressimètre d'Eykmann (39) donne dans ce cas des résultats excellents.

Voici les chiffres de contrôle trouvés avec les autres corps servant de comparaison et ceux de l'hydrolaccol.

$$M = K \frac{100 S}{\Delta t L}$$

K = représente la constante du point de congélation. Phénol K = 72.

S = la quantité pesée de substance.

t = la dépression en degrés et

L = le poids du dissolvant.

Résultats :

Corps	Poids de Substance	Poids de Phénol.	Abaissement	Poids moléculaire	
				trouvé	calculé
Naphtaline.	0 gr. 256	13,7210	10,016	132	128
Gaïac. l	0 gr. 1228	13,2905	00,537	124	124
Hydrolaccol.	0 gr. 3123	14,0457	00,478	335	334
	0 gr. 1361	12,8068	00,230	332	
	0 gr. 4060	11,9419	00,730	335	

La composition centésimale et le poids moléculaire correspondent à la formule $C^{22}H^{38}O^2$.

Hydro-laccolate de plomb. — 0 gr. 7 d'hydrolaccol dissout dans 20 cm³. d'alcool 95° ;

1 gr. 4 d'acétate de plomb dans un peu d'eau.

On précipite, on filtre, on lave, on sèche dans le vide sulfurique à froid puis à l'étuve à 110°.

Analyse :

Substance	Poids de Pb.	Trouvé %
0 gr. 157	0,0597	38.08
0 gr. 471	0,2622	38.11
Calculé pour $C^{22}H^{36}O^2$ Pb		38.35

Corps intermédiaires distillant à 150–165° sous 8 à 10 mm. — Lorsque nous avons distillé l'hydrolaccol, nous avons noté le passage entre 150–165° d'une substance cristallisant rapidement en cristaux blancs se colorant peu à peu au contact de l'air. On purifie par plusieurs cristallisations dans la benzine à chaud et finalement on obtient des cristaux en lamelles rectangulaires fondant à 104°5 au bloc Maquenne. Insolubles dans la benzine à froid, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. En solution aqueuse ils se colorent en vert avec le chlorure ferrique 1 ‰, cette coloration vire nettement au violet par addition d'une goutte de l'eau carbonatée. Ce corps intermédiaire n'est autre que de la pyrocatéchine ($F = 104^{\circ}$). Le même corps passe aussi pendant la distillation du laccol.

Recherche de la pyrocatéchine.

Nous avons pensé que la pyrocatéchine pourrait exister à l'état libre, mais les résultats de nos recherches sont négatifs.

Voici comment nous avons opéré :

Dans un ballon de 2 litres, 200 gr. de laccol brut sont dissous dans 1.000 cm³, d'eau. On agite fortement pendant un quart d'heure, on laisse décanter et on siphonne la solution aqueuse. On ajoute au résidu 1.000 cm³, d'eau en continuant à agiter un quart d'heure environ ; on siphonne puis on ajoute la solution aqueuse obtenue à la précédente.

On filtre sur papier mouillé plusieurs fois jusqu'à

ce qu'on obtienne une solution limpide que l'on concentre dans le vide jusqu'à 100 cm³. On transvase dans une capsule en verre tarée et on termine l'évaporation dans le vide sulfurique à l'étuve à 38-40°. Au bout de vingt-quatre heures on obtient une masse jaunâtre ayant l'aspect des gommes. Son poids est de 0 gr. 550. Nous l'avons repris avec 10 cm³. d'alcool à 96° à chaud. Elle est peu soluble. On filtre alors la solution alcoolique et le filtrat évaporé comme précédemment, nous donne une substance semblable à la première.

Le résidu de l'extrait aqueux est agité avec 1.000 cm³. d'une solution hydroalcoolique à 10 %. On obtient après évaporation une matière gommeuse pesant 0 gr. 193 et identique à celle que nous avons déjà.

Les deux produits simultanément obtenus sont réunis, dissous dans 20 cm³. d'eau distillée et précipités par de l'alcool fort. Un précipité volumineux se dépose après centrifugation ; on le lave avec de l'alcool à 1/5 et on sèche dans le vide sulfurique. On obtient 0 gr. 034 d'une sorte de gomme dont l'étude ne présente aucun intérêt.

Le résidu de l'extrait alcoolique est repris à nouveau avec une solution hydroalcoolique à 25 % et donne 0 gr. 084 d'une matière semblable aux précédentes. Nous pouvons donc conclure de ces différentes extractions que la pyrocatéchine n'existe pas à l'état libre.

Dérivés de l'hydrolaccol.

Nous avons essayé de faire les dérivés méthylés et formylés ; le rendement obtenu étant très faible il en résulte que la purification n'est pas possible. Nous nous sommes alors adressés aux dérivés acétylés, propionylés, avec lesquels, nous le verrons par la suite, nous avons pu obtenir des substances pures.

Diacétyl-hydrolaccol.



On chauffe doucement dans un ballon de 150 cm. muni d'un réfrigérant ascendant à air 6 gr. d'hydrolaccol pur et 60 gr. d'anhydride acétique fraîchement distillé. L'addition de chlorure de zinc n'est pas nécessaire. La réaction est immédiate et la solution colorée commence à s'éclaircir. On maintient à l'ébullition pendant dix heures. Puis, après avoir laissé refroidir, on précipite le dérivé diacétylé dans un excès d'eau froide ; on l'essore ; on le lave avec l'eau carbonatée à 10 % pour enlever l'excès d'anhydride acétique et on termine le lavage à l'eau distillée. On recueille le précipité et on le laisse séjourner dans le vide sur de la chaux vive pour éliminer toute trace d'anhydride. On reprend par de l'alcool méthylique purifié et l'on obtient des cristaux blancs, en pailettes. Le rendement est presque théorique.

Purification. — Avant l'analyse ces cristaux sont

purifiés par fractionnement avec de l'alcool méthylique à 98 %, jusqu'à solubilité constante.

2 gr. de substance sont agités, dans un flacon, avec 20 cm³. d'alcool méthylique, pendant vingt-quatre heures, par une roue hydraulique, à la température du laboratoire. La solution saturée est décantée, après repos, et sa concentration déterminée par évaporation d'une partie aliquote. Le résidu, repris par de l'alcool, est de nouveau soumis à l'agitation. Cette opération est répétée jusqu'à solubilité constante (tableau I).

TABLEAU I

Fractionnements.	Température	Solubilité %
I	21°	0,428
II	20°	0,320
III	21°	0,326
IV	19°	0,240
V	19°	0,240
VI	18°	0,240

Les portions alcooliques dont la concentration est égale, sont réunies avec le résidu et après avoir recristallisé par de l'alcool méthylique à chaud, on obtient un corps pur, fondant à 58-60°.

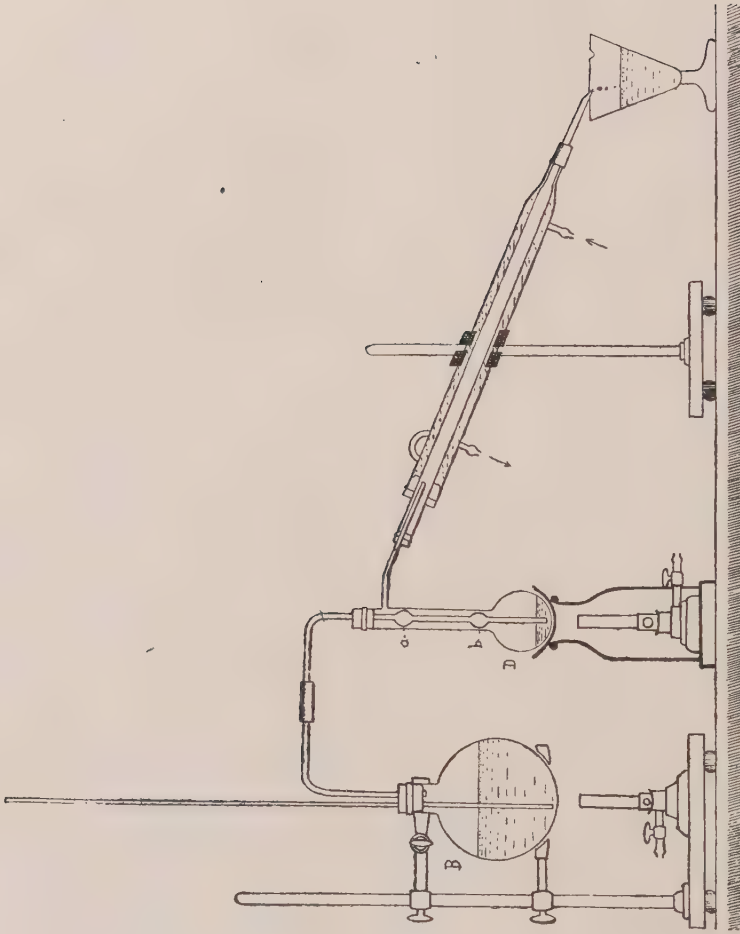
Le dérivé diacétylé ainsi obtenu est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acétone, l'éther acétique, le chloroforme, etc... Il ne décolore pas le brome en solution acétique et ne colore pas le chlorure ferrique.

Dosage des groupes acétyles. — Le dosage des groupes acétyles est basé sur une saponification au moyen d'acide sulfurique dilué 2 : 1 (1), mettant en liberté le reste acétique et sur un titrage volumétrique de l'acide volatil. La formation assez fréquente d'acide sulfureux gêne le dosage. Pour éviter des déterminations erronées, on ajoute une goutte de solution ferrique et l'on s'arrange de façon à obtenir la concentration exacte de l'acide sulfurique dans laquelle le produit se dissout. Détail très important dans ce genre d'opération.

Technique. — L'appareil de G. Bertrand (fig. VI) (23) (pour le dosage de l'acide acétique) est employé à cet effet avec beaucoup de succès. Les essais de contrôle sont effectués sur le dérivé diacétylé de la pyrocatchine, les chiffres obtenus sont presque théoriques.

La substance est pesée dans un petit tube à essai que l'on introduit dans le ballon D à l'aide d'un fil de fer accroché au tube par un anneau en caoutchouc. Ce dispositif est très commode et évite la perte du produit. On adapte le ballon au réfrigérant, puis on le met en relation avec un ballon B, de un litre, contenant de l'eau que l'on porte à l'ébullition. Le courant de vapeur barbotte dans la solution et entraîne l'acide acétique. On évite l'entraînement du produit en munissant de deux ampoules *a* et *b* le tube qui plonge dans le ballon à distillation. Il est indispensable de chauffer au moyen d'une petite flamme, de manière à ce que le volume primitif n'augmente pas

1. 2 : 1 = 2 cm³. d'acide sulfurique + 1 cm³ d'eau distillée.



- Fig. VI. Dosage de l'acétylène -

par condensation de la vapeur d'eau venant du grand ballon. Si on néglige cette précaution, l'acide acétique se dilue de plus en plus dans le ballon distillatoire, et l'entraînement est interminable.

En opérant soigneusement, le dosage peut être terminé en vingt à trente minutes. L'acide acétique libéré est recueilli dans un verre à pied de 250 cm³. et on titre au fur et à mesure le distillat, en présence d'une ou deux gouttes de phtaléine de phénol, avec de la soude décarbonatée $\frac{N}{10}$. L'indice d'acétyle se calcule d'après la formule suivante :

$$0,060 \times 100 \times n = 6 n.$$

n = nombre de cm³. NaOH normal.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Chiffres obtenus par comparaison avec la diacétyl-pyrocatéchine

Substance	NaOH $\frac{N}{10}$	Acide acétique %
—	—	—
0 gr. 350	35 cc. 4	61,54
Calculé pour C ⁶ H ⁴ (OCOCH ³) ²		61,85

Chiffres obtenus avec le diacétyl-hydrolaccol.

Substance	NaOH $\frac{N}{10}$	Acide acétique %
—	—	—
0 gr. 3410	16 cc. 0	28,15
0 gr. 2575	12 cc. 3	28,66
0 gr. 5140	24 cc. 4	28,48
Calculé pour le diacétyl-hydrolaccol		
C ²² H ³⁶ (OCOCH ³) ²		28,70
Calculé pour le monoacétylhydrolaccol		
C ²² H ³⁷ (OH) (OCOCH ³).....		15,95

L'analyse élémentaire de ce diacétyl-hydrolaccol a donné les chiffres suivants :

Substance	Combustion	
	Carbone %	Hydrogène %
0,2087	74,20	10,60
0,3101	74,02	10,32
0,2249	73,99	10,23
0,1511	74,26	10,22
Calculé pour $C^{22}H^{36}(OCOCH^3)^2$.	74,56	10,04

La détermination du poids moléculaire est faite dans le phénol :

Substance	Poids du Phénol	Abaissement	P. M. trouvé
0,3218	12,6367	0°,440	426
0,3456	14,8636	0°,405	413
0,5422	12,2480	0°,770	414
Calculé pour $C^{22}H^{36}(OCOCH^3)^2$			418

Ces données analytiques confirment une fois de plus la formule de l'hydrolaccol.

Dipropionyl. Hydrolaccol.



Pour propionyler on chauffe pendant deux heures au réfrigérant ascendant un mélange de 10 gr. d'hydrolaccol et de 6 gr. 5 de chlorure de propionyle fraîchement distillé (53). Après vingt-quatre heures de repos on élimine l'excès de chlorure par distillation. Le résidu est repris par de l'alcool butylique à chaud. Après avoir débarrassé les cristaux de toutes impure-

tés en les pressant entre les papiers filtres, on continue à les purifier par une série de cristallisations dans l'alcool absolu. Ils se présentent sous la forme de paillettes brillantes, légères, blanchâtres.

Rendement en substance pure 3 gr. 5.

Propriétés. — Le dérivé dipropionylé, ainsi obtenu, est fusible à 36°. Il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique, sa fonction phénolique est donc complètement bloquée par les restes d'acides.

Le dipropionyl-hydrolaccol est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone, le chloroforme. Son analyse a donné les chiffres suivants :

INDICE DE PROPIONYLE

Substance	NaOH $\frac{N}{10}$	Acide propionique %
—	—	—
0 gr. 323	14 cc. 5	33,21
0 gr. 484	21 cc. 7	33,17
Calculé pour $C^{22}H^{36}(OCOCH^2CH^3)^2$		33,15

Cryoscopie.

La détermination du poids moléculaire est faite dans le phénol.

Substance	Phénol	Abaissement	P. M. trouvé
—	—	—	—
0 gr. 302	13,627	0°,357	447
0 gr. 453	13,428	0°,549	443
Calculé pour $C^{22}H^{36}(OCOCH^2CH^3)^2$..			446

C'est donc un dipropionyl-hydrolaccol.

CHAPITRE III

Oxydation de l'hydrolaccol en solution acétonique par le permanganate de potassium.

Pour connaître la nature de la chaîne latérale nous avons soumis l'hydrolaccol à l'oxydation, mais, ce dernier est insoluble dans les alcalis. L'oxydation en milieu aqueux, n'est pas facilement réalisable et le rendement en produit d'oxydation est très faible. Ainsi 3 gr. 5 d'hydrolaccol ne nous ont donné que 0 gr. 068 de substance impure. L'acétone (70) anhydre est recommandable dans ce cas et le rendement est légèrement supérieur.

10 gr. d'hydro-laccol	}	A
500 cm ³ . d'acétone anhydre		
30 gr. de MnO ⁴ K dans 100 cm ³ . d'eau	}	B
1.000 cm ³ . d'acétone anhydre.		

Dans un ballon en pyrex de trois litres, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit la solution A, puis on ajoute peu à peu par petites portions de 50 cm³. de la solution oxydante B, en ayant soin, à chaque fois, d'agiter constamment pour régulariser

la réaction. Cette addition doit durer au moins deux heures. La masse brunit et devient noire il apparaît un précipité. Après avoir ajouté tout l'oxydant, on laisse refroidir une demi-heure, puis on chauffe ensuite au B. M. jusqu'à décoloration complète de la solution.

On laisse refroidir et on essore au Büchner pour séparer le bioxyde de manganèse. La liqueur-mère contenant les produits d'oxydation est concentrée dans le vide à feu doux. Il faut surveiller attentivement la concentration lorsqu'elle atteint 400 cm³, car le liquide mousse et rend la distillation impossible. On arrête et on termine l'évaporation au B. M. A 50 cm³. environ on voit se former un précipité jaunâtre. On acidifie le résidu savonneux avec 3 cm³. d'acide chlorhydrique concentré, une masse huileuse se sépare alors du liquide, cette masse se solidifie rapidement à froid.

Quant au bioxyde de manganèse, après séchage dans le vide, on pulvérise et on extrait par de l'alcool à 95° à chaud. Après distillation dans le vide on acidifie le résidu et il se forme un précipité qu'on ajoute au précédent.

Malgré l'emploi du solvant efficace nous n'avons obtenu que 2 gr. 878 d'acide gras impur.

Propriétés. — *A priori* on aurait pu croire à l'existence d'un acide gras fondant à 67°,5 à l'état pur. S'agit-il de l'acide stéarique que R. Majima a confirmé dans sa publication (57), à propos de son étude sur le laccol ? Nous rappelons que cette étude sommaire

avait pour but de trouver un appui pour la constitution de l'urushiol (*Rhus vernicifera*). D'après l'opinion de ce chimiste, la formation de l'acide stéarique serait une preuve que le laccol est l'homologue supérieure de l'urushiol.

Cette étrange conclusion que R. Majima est arrivé à admettre est surprenante.

Quoiqu'il en soit, il résulte des essais d'identification que cet acide n'est pas de l'acide stéarique. En effet, pour nous rassurer de sa pureté nous l'avons purifié par fractionnement avec de l'alcool à 90° (titre exact). Pour cela nous avons suivi la technique indiquée par G. Bertrand (1).

Voici comment on opère :

On essaye d'abord la solubilité sur une petite quantité de substance dans l'alcool à 90°, on s'arrange pour que 1/10 seulement de cette substance soit dissout.

On pèse alors 2 gr. 875 d'acide gras. Pour le rendre homogène on l'introduit dans un flacon de 125 cm³. avec addition d'un peu d'alcool à 90° (2 à 3 cm³.); on plonge le flacon dans un bain marie tiède et on continue l'addition d'alcool jusqu'à dissolution complète de la masse, 10 cm³. suffisent pour cet essai. On complète à 100 au trait jaugé ; on fixe le flacon à un moulinet hydraulique qui assure une agitation

1. Cette technique, mise au point par M. G. Bertrand, existe depuis longtemps dans son laboratoire ; elle sert comme moyen de contrôle rigoureux et permet d'obtenir des substances à l'état pur.

lente et continue. Après vingt-quatre heures d'agitation la solution saturée est décantée après repos, et on prélève exactement 20 cm³. On l'évapore à sec dans une capsule en verre tarée, dans le vide sulfurique. L'expérience de contrôle est faite sur de l'acide stéarique de « Poulenc » ($F = 67^{\circ},5$) dans les mêmes conditions.

Nous avons effectué douze épuisements successifs pour notre acide et six pour l'acide stéarique.

Voici deux tableaux (II et III) donnant les résultats obtenus et deux courbes les schématisant (courbe I).

Solubilité de l'acide gras provenant de l'oxydation.

TABLEAU II

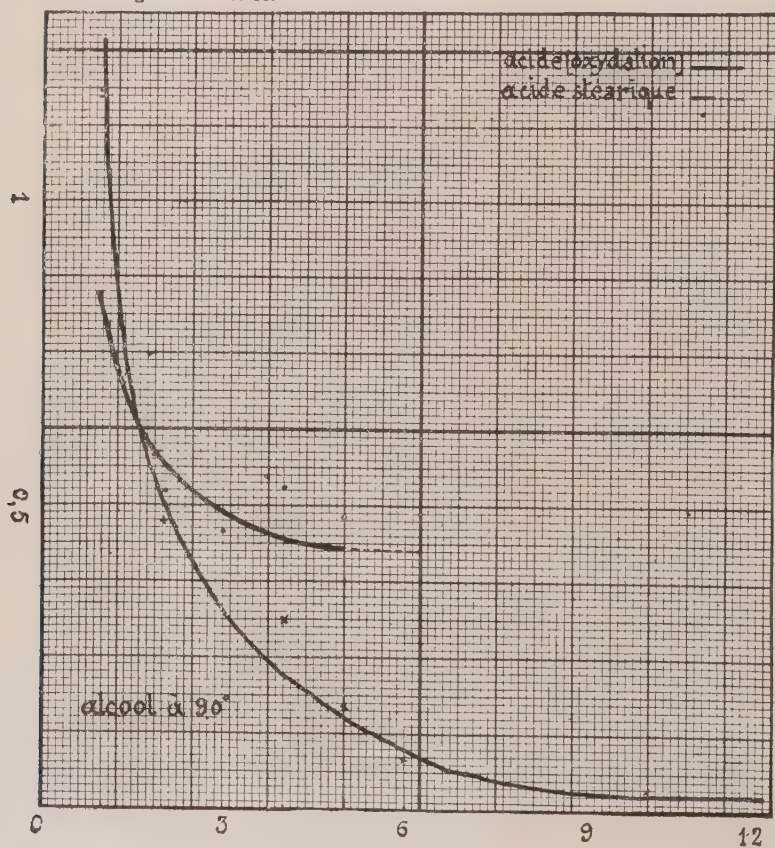
Fractionnements	Température	Concentration %	Point de fusion	Titre d'alcool employé
I	23°	1,280	56°-57°	90°
II	23°,5	0,475	67°	—
III	22°	0,330	7°,5	—
IV	23°	0,325	67°,5	—
V	21°	0,165	67°,5	—
VI	22°	0,080	67°,5	—
VII	23°	0,050	67°	—
VIII	21°,5	0,020	67°	—
IX	21°,5	0,010	66°,5	—
X	22°,5	0,020	65°-66°	—
XI	23°,5	0,015	65°-66°	—
XII	25°,5	0,017	66°	—

Solubilité de l'acide stéarique « Poulenc ».

TABLEAU III

Fractionnements	Température	Concentration %	Point de fusion	Titre d'alcool employé
I	23	0,845	64°-65°	90°
II	21°5	0,505	67°	—
III	21°5	0,460	69°	—
IV	22°5	0,530	69°	—
V	23°5	0,495	69°	—

Solubilité grs dans 100 cc.



Courbe I .

Fractionnements

Indice de saturation.

Substance	KOH al N	Indice sat.	P. M. trouvé
0,256	1 ^{cc} ,7	372	150
Calculé pour l'acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2$..			284

L'acide gras que nous avons obtenu n'est certainement pas de l'acide stéarique. Son point de fusion et sa solubilité sont très éloignés de ce dernier. En prenant l'indice de saturation nous avons trouvé d'autre part un poids moléculaire de 150. Cela pourrait nous faire penser à un diacide dont le poids moléculaire serait au voisinage de 300 (par exemple : l'acide décahexadicarbonique. $COOH (CH^2)^{16} COOH$). Nous avons cherché dans la littérature le point de fusion déjà connu des diacides linéaires dont le poids moléculaire est environ de 300 et nous avons constaté que ce point de fusion est de beaucoup supérieur à celui de notre acide trouvé.

Il se peut que nous soyons en présence d'un isomère à chaîne ramifiée de l'un de ces diacides.

Ces données sont en désaccord avec les résultats de R. Majima. Pour établir la constitution de corps aussi complexes que le laccol et l'urushiol, il serait indispensable d'approfondir les recherches au lieu de se baser sur quelques coïncidences qui existent entre les deux acides.

Bref, l'existence de l'acide stéarique dans l'hydro-laccol n'est que problématique puisque, d'après l'ana-

lyse, la chaîne latérale de l'hydrolaccol ne possède que 16 atomes de carbone alors que l'acide stéarique en a 18 ; mais pour éclaircir cette question nous nous proposons d'y revenir.

CHAPITRE IV

Laccolate de plomb.

Pour confirmer la formule de l'hydrolaccol nous avons étudié un sel de plomb du laccol.

Laccolate de plomb.

1 gr. de laccol distillé est dissout dans 50 cm³. d'alcool à 96° que l'on précipite avec une solution d'acétate de plomb contenant 2 gr. dans 15 cm³. d'eau. On filtre, on lave le précipité avec un peu d'alcool, on le sèche dans le vide sulfurique puis à 110° avant d'effectuer le dosage.

Analyse :

Substance	Poids de plomb	Trouvé %
0 gr. 2075	0,0785	38,0
0 gr. 410	0,1557	38,02
Calculé pour C ²² H ³⁴ O ² Pb.....		38,59

CHAPITRE V

Toxicité du latex et du laccol.

Si l'on est en contact avec l'arbre à laque ou avec le latex ou avec les objets récemment laqués on éprouve une inflammation plus ou moins accentuée suivant la sensibilité personnelle de l'individu. Ces éruptions auxquelles la légende attribue à tort d'étranges méfaits, ne sont jamais que des dermites plus ou moins intenses, ne présentant pas de gravité, à moins d'infections secondaires. Dumoutier (37) signale ce fait, qu'en Chine, certains laqueurs ont le corps recouvert d'ulcérations érysipélateuses, mais la plupart en sont exempts. L'habitude ne confère aucunement l'immunité ; et les plus vieux, soumis aux vapeurs délétères, sont affectés de la même manière que les novices.

L'histoire pathologique des *clous de vernis* (48) (68) ou *maladie du laqueur*, est due aux minutieuses observations de Tedeschi (68). D'après sa note publiée en 1899 on peut résumer l'évolution de cette *maladie du laqueur* de la manière suivante :

« Cette irritation peut atteindre tous les degrés, depuis l'érythème simple et passager jusqu'à l'es-

carre, en passant par la forme érysipélateuse et eczémateuse. La forme la plus ordinaire et la plus fréquente est l'érythème accompagné de tuméfaction du tissu cellulaire et de vésico-pustules très petites, simulant l'érysipèle, avec une fièvre modérée ne dépassant pas 38° et un léger embarras gastrique. »

Il faut simplement retenir pour cette sorte d'éruption les deux caractères suivants qui sont communs à toutes les éruptions artificielles.

« 1° Localisation constante aux points soumis au contact de l'agent irritant;

« 2° Début soudain et expansion d'emblée à la région irritée. »

Yoshida, Korshelt (75) et d'autres croient que la nocivité de la laque est due à un poison volatil qu'elle renferme à l'état de traces seulement. Mais il n'en est rien car l'expérience montre que le laccol distillé sous 20 m/m. est plus actif que le laccol brut et le latex (1).

Essai dermatologique de toxicité du laccol et de l'hydrolaccol (2).

	Poids d'une goutte de chacune des solutions alcooliques suivantes :			
	1 p. 100	1 p. 200	1 p. 500	1 p. 1.000
Laccol brut.	1 mgr. 9	2 mgr. 04	2 mgr. 10	2 mgr. 14
Laccol distillé.	0 mgr. 91	1 mgr. 82	2 mgr. 03	2 mgr. 07
Hydro-laccol.	0 mgr. 74	0 mgr. 85	1 mgr. 34	1 mgr. 95

1. Les dérivés diacétylés dipropionylés de l'hydrolaccol sont inoffensifs.

2. M. le Prof. G. Bertrand a bien voulu faire sur lui-même ces

Intensité des lésions occasionnées par une goutte sur la peau (2). (p. 83)

Solution	Laccol brut	Laccol distillé	Hydrolaccol	Heures d'apparition des lésions
1 p. 100	marquée	très marquée	marquée	30
1 p. 200	—	—	rien	48
1 p. 500	—	marquée	—	60
1 p. 1.000	—	—	—	60

Il suffit donc de 9/10 de milligramme de la solution à 1 % du laccol distillé pour provoquer l'apparition de boutons rouges ; la peau devient luisante, chaude, tuméfiée et l'on ressent de désagréables démangeaisons.

On voit que cette action irritante n'est pas due à un acide volatil. G. Bertrand l'attribue au laccol (24) lui-même dont quelques traces, même à l'état de vapeur, suffisent pour produire à la face, aux bras ou sur les mains, une rubéfaction énergique, bientôt suivie d'une éruption miliaire ; les parties atteintes se tuméfient au moindre frottement et l'on doit endurer une démangeaison très vive qui prive souvent du sommeil.

Si l'on remarque le degré de toxicité du laccol, de l'hydrolaccol et ses dérivés diacétylés et dipropionylés on peut supposer qu'il existe une relation entre la constitution chimique du corps et sa toxicité. Les

expériences désagréables, ce dont nous lui sommes très reconnaissant. Nous les avons également faites sur nous-même pour avoir plusieurs termes de comparaison.

fonctions OH phénoliques et la double liaison de la chaîne latérale jouent-elles un rôle important ? On l'ignore ; pour que la question soit éclaircie, il est nécessaire de savoir exactement la composition chimique du laccol.

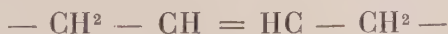
Résumé et rappel des conclusions.

Il résulte de l'ensemble de nos recherches les conclusions suivantes :

1°) Le latex de l'arbre à laque d'Indochine (*Rhus succedanea*) contient à l'état d'émulsion un principe oxydable, le *laccol*, qui au contact de l'oxygène de l'air, sous l'influence de la *laccase* contenue également dans le latex, transforme ce dernier en un magnifique vernis bien connu sous le nom de *laque* ;

2°) L'étude du laccol offre beaucoup de difficultés. Le laccol, en effet, est dangereux à manier, il ne cristallise pas, se décompose facilement par distillation ; de plus ses dérivés acétylés et méthylés, que nous avons pu préparer, ne cristallisent pas non plus ;

3°) Le laccol possède dans sa molécule une liaison éthylnique

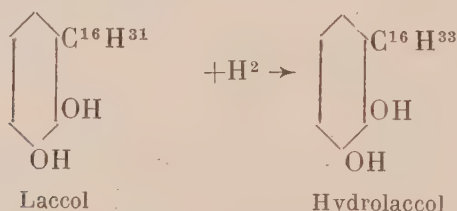


et nous avons pu, par hydrogénation catalytique la saturer complètement. L'hydrolaccol ainsi obtenu est cristallisé, il se purifie assez facilement. Nous avons préparé ses dérivés acétylés et propionylés qui cristallisent bien ;

4°) L'étude de ces divers dérivés et de l'hydrolaccol lui-même nous a permis d'attribuer à l'hydrolaccol la formule brute $C^{22}H^{38}O^2$, les deux oxygènes appartenant à deux fonctions phénoliques en ortho ;

5°) L'hydrolaccol dérive du laccol par fixation de deux atomes d'hydrogène sur la double liaison éthylénique, le laccol a donc pour formule brute $C^{22}H^{36}O^2$;

6°) L'oxydation de l'hydrolaccol nous a montré l'existence dans la molécule d'une longue chaîne latérale et nous pensons pouvoir attribuer au laccol la formule de constitution suivante :



7°) La connaissance de la composition chimique de l'hydrolaccol et du laccol lui-même permettra d'interpréter le phénomène biochimique de l'oxydation, si fréquent dans les organismes vivants et nous amènera peut-être un jour à en faire la synthèse, ce qui pourrait donner lieu à des applications industrielles très importantes (1) ;

8°) Nos recherches, qui ne sont actuellement qu'une première étape, serviront de base à des travaux ultérieurs.

1. Au point de vue commercial, la connaissance de la composition chimique du laccol nous permettra de distinguer un latex pur d'un latex falsifié,

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. *Annuaire statistique de l'Indochine*, 1923-1929, p. 149.
2. ARTHUS et PAGÈS. — *Archive physiologie*, 1890, t. XXII.
3. BELLÔC. — Préparation de la fécule de marron d'Inde par simple lavage à l'eau froide. *C. R. Acad. Sc.*, 1849, t. 28, p. 83.
4. BERTRAND (G.). — Sur quelques réactions colorées des hydrates de carbone. *Bull. Soc. Chim.*, 1891, t. 2, p. 259.
5. BERTRAND (G.). — Cours de chimie biologique professé à la Faculté des Sciences de Paris et à l'Institut Pasteur.
6. BERTRAND (G.) et MALLEVRE (A.). — Recherches sur la pectase et la fermentation pectique. *Bull. Soc. Chim.*, 1895, t. 13, p. 77, 252; *C. R. Acad. Sc.*, 1899, t. 119, p. 1012.
p. 1012.
7. BERTRAND (G.). — Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. *Bull. Soc. Chim.*, 1897, t. 17, p. 578-619; *C. R. Acad. Sc.*, 1897, t. 124, p. 1032.
8. BERTRAND (G.). — *Ann. Inst. Pasteur*, t. 21, p. 673, 1907. *Loc. cit.*, t. 145, p. 340, 1907.
9. BERTRAND (G.). — Sur le pouvoir oxydant de la laccase. *Bull. Soc. Chim.*, 1895, t. 13, p. 260; *C. R. Acad. Sc.*, 1895, t. 120, p. 266.
10. BERTRAND (G.). — Sur l'oxydation du gaïacol par la laccase. *C. R. Acad. Sc.*, 1903, t. 137, p. 1269; *Ann. Inst. Pasteur*, 1904, t. 18, p. 116; *Bull. Soc. Chim.*, 1904, t. 31, p. 185-211.
11. BERTRAND (G.). — Rapports qui existent entre la

- constitution chimique des composés organiques et leur oxydabilité sous l'influence de la laccase. *Bull. Soc. Chim.*, 1896, t. 15, p. 791; *C. R. Acad. Sc.*, 1896, t. 122, p. 1132.
12. BERTRAND (G.). — Réactif sensible de la laccase. *Bull. Soc. Chim.*, 1895, t. 13, p. 757.
13. BERTRAND (G.). — Sur la recherche et la présence de la laccase dans les végétaux. *C. R. Acad. Sc.*, 1895, t. 121, p. 166.
14. BERTRAND (G.). — Ferment bleuissant des champignons. *Bull. Soc. Chim.*, 1902, t. 27, p. 18.
16. BERTRAND (G.). — Sur le bleuissement de certains champignons du genre « Boletus », *Bull. Soc. Chim.*, 1902, t. 27, p. 454.
17. BERTRAND (G.). — Sur une nouvelle oxydase ou ferment soluble oxydant d'origine végétale. *Bull. Soc. Chim.*, 1896, t. 15, p. 793; *C. R. Acad. Sc.*, 1896, t. 122, p. 1215.
18. BERTRAND (G.) et MEYER. — Recherche sur la pseudomorphine. *Ann. chim. physique*, 1909, t. 17, p. 501.
19. BERTRAND (G.). — Sur la présence simultanée de la laccase et de la tyrosinase dans le suc de quelques champignons. *C. R. Acad. Sc.*, 1896, t. 123, p. 463.
20. BERTRAND (G.). — Recherche sur la mélanogenèse, action de la tyrosinase sur divers corps voisins de la tyrosine. *Bull. Soc. pharmacol.*, fév. 1908, t. 15, p. 64.
21. BERTRAND (G.) et MUTERMILCH. — Sur le phénomène de coloration du pain bis. *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1907, t. 14, p. 501.
22. BERTRAND (G.). — Le latex de l'arbre à laque. *Ann. de Chim. et Phys.*, 7^e série, t. XII, 1897, p. 124.
23. BERTRAND (G.) et THOMAS (P.). — *Guide de manipulations pratique de chimie biologique*, 3^e éd., Dunod, 1919, Paris.

24. BERTRAND (G.). — Le latex de l'arbre à laque. *Ann. de Chim. et Physique*, 7^e série, t. XII, 1897, p. 123-125.
25. BEILSTEIN (F.). — *Handbuch der organischen Chemie*, t. 1-5, 1893, 1896, 1906.
26. BEILSTEIN (F.). — Prager Jacobson. — *Organische Chemie*, t. 1-4, 1918, Berlin.
27. BOESEKEN (J.) et SLOOFF. — *Recueil des Travaux chim. des Pays-Bas*, t. 49, p. 91, 1930.
28. BOURQUELOT. — Nouvelles recherches sur le ferment oxydant des champignons, son action sur quelques dérivés étherés des phénols. *J. de Pharm. Chim.*, 1896, t. 4, p. 247-446.
29. BOURQUELOT et BERTRAND (G.). — Soc. de Biologie de Paris, 1895.
30. BOURQUELOT et BERTRAND (G.). — La laccase dans les champignons. *C. R. Acad. Sc.*, 1895, t. 121, p. 166, 783; *J. de Pharm.*, 1896, t. 3, p. 97-177.
31. CARTER. — *Journ. of the agricul. and horticult. Society*, XI, Calcutta, 1861.
32. CHEVREUIL. — *Recherches chimiques sur les corps d'origine animale*. Paris, MDCCCLXXXIX.
33. COUSIN et HERISSEY. — Oxydation de l'eugénol par le ferment oxydant des champignons et par le perchlorure de fer; obtention du déhydrodieu-génol. *J. de Pharm. Chim.*, 1908, t. 28, p. 49.
34. CREVOST (Ch.). — *Catalogue des produits de l'Indochine*, 1927, t. 4, p. 127; *C. R. Acad. Sc.*, t. 193, p. 1240, 1931.
35. DENIGÈS (G.), CHELLE (L.), LABAT (A.). — *Précis de chimie analytique*, p. 202-203, t. I, 6^e éd. Maloine, Paris, 1930.
36. DUCLAUX (E.). — *Traité de Microbiologie*, t. II, p. 570, 1892.
37. DUMOUTIER. — La laque et les huiles à laquer. Hanoï, 1892,

38. Exposition coloniale internationale (Pavillon d'Indochine). Mai-novembre, Paris 1931.
39. EYKMAN (J.-F.). — Zur Kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung. *Zeitschrift f. physikal. Chemie*, p. 497, t. 4, 1889.
40. FÜRTH et SCHNEIDER (H.). — *Beit. z. chem. Pathol.*, t. 1, p. 229, 1901.
41. FREUNDLER (P.), DUPONT (J.) et MARQUIS (R.). — *Manuel de travaux pratiques de chimie organique*, 2^e éd. Hachette, 1908.
42. GESSARD. — Sur la tyrosinase de la mouche dorée. *C. R. Acad. Sc.*, 1904, t. 139, p. 644.
43. GESSARD. — Sur les oxydases des seiches. *C. R. Acad. Sc.*, 1903, t. 136, p. 631.
44. GESSARD. — Sur la formation du pigment mélanique des tumeurs du cheval. *C. R. Acad. Sc.*, 1903, t. 136, p. 1086.
45. GATTERMANN (L.). — *Die praxis des organischen Chemikers*, 1928.
46. HILDITCH. — *Journ. of Soc. the Chem. Industry*, 1929, t. 48, p. 41.
47. HAUTEFEUILLE (L.). — Congrès d'agriculture coloniale, 1918, n^o 12. *Bull. économique de l'Indochine*, 1915, p. 872-945.
48. INCARVILLE (P.). — Mémoires de mathématique et de Physique présentés à l'Académie Royale des Sciences, Paris, MDCCCLX, p. 117, t. III.
49. LERAT. — Oxydation de la vanilline par le ferment oxydant des champignons et de la gomme arabique. *Journ. Pharm. Chim.*, 1904, t. 19, p. 10.
50. LEWKOWITSCH (J.). — *Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires*, t. 2, p. 640-642, 1909. Dunod, Paris.
51. LAKE (H.). — *Standard*, 1887.
52. LOEW. — *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, 1890, t. I, p. 289.

53. MEYER (H.). — *Addition des restes acides. Analyse et détermination de la constitution des composés organiques*, t. II, p. 681, éditeur A. Michel, 1924.
54. MAJIMA (R.). — *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, t. 40, p. 4392, 1907.
55. MAJIMA (R.). — *Ber. d. deuts. chem. Ges.*, t. 42, p. 1419-3664, 1909.
56. MAJIMA (R.) et NAKAMURA. — Ueber den Hauptbestandteil des Japanlacks. *Ber. d. deut. chem. Ges.*, t. 46, p. 4080, 1913.
57. MAJIMA (R.) et CHIBA. — *Ber. d. deut. Chem. Ges.*, t. 55, p. 197, 1922.
58. MAJIMA (R.) et TAKAYAMA. — *Ber. d. deut.*, t. 53, p. 1907, 1920.
59. ORY (P.). — *Les procédés industriels des Japonais. L'arbre à laque*. Paris, 1875.
60. PIERRE. — *Bull. écon. de l'Indochine*, p. 599, 1905.
Flore forestière de la Cochinchine.
61. PORTIER (P.). — *Les oxydases*. Paris, Steinheil.
62. PORTIER (P.). — *Les oxydases de la série animale*. Paris, 1897.
63. QUIN. — *Moniteur Scientifique Quesneville*, 1883, p. 1042.
64. RICHTER (M.). — *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen*, t. I, II, III, IV, Leipzig und Hamburg, 1911.
65. SABATIER (P.). — *La catalyse*, Paris.
66. SICARD. — Caractères relatifs au sérum sanguin dans certaines variétés de purpura hemorrhagica. *Société de Biologie*, 1^{er} juil. 1899.
67. STAUDINGER. — *L'analyse qualitative organique*, Dunod, Paris, 1930.
68. TEDESCHI. — *Ann. hyg. et méd. col.*, t. II, p. 521, 1899.
69. TSCHIRCH et STEVENS. — Ueber der Japanlack (Kiurushi). *Arch. der Pharm.*, p. 504-553, 1905.

70. ULLMANN (F.). — *Travaux pratiques de chimie organique*, p. 61, 2^e éd. Paris, Dunod, 1925.
71. VERNEUIL. — *Bull. Soc. d'encouragement pour l'Industr. nation.*, t. 133, p. 187-192, 1921.
72. WEYL (Th.). — *Les méthodes de la chimie organique*, t. I, II, III, IV. Dunod, éd., Paris, 1914.
73. WILLSTATTER. — Ueber reduction mit Platin und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur. *Ber. d. deut. chem. Ges.*, t. 41, p. 1475-2199, 1908.
74. YOSHIDA. — Chemistry of lacquer (Urushi). *Journ. of the chem. Soc.*, t. XLIII, p. 472, 1883).
75. YOSHIDA et KORSHELT. — *Transactions of the asiat. Soc.*, 1883.
76. ZEISEL. — *Monatshefte f. Chemie*, t. 6, 1885, p. 989.
-
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**L'adsorption des matières colorantes.
Applications à l'industrie de la teinture.**

Vu et approuvé :

Paris, le 13 janvier 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CHARLÉTY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — <i>Rhus succedanea</i>	13
Caractères botaniques	13
Culture et récolte	16
CHAPITRE II. — Le latex de l'arbre à laque	18
Différence entre la laque et le stick-laque	18
Latex	19
Historique de la laque en Indochine	21
Laquage, usages	22-23
CHAPITRE III. — Etude historique et critique	25
CHAPITRE IV. — Recherche de G. Bertrand	28
La laccase	28
Constitution des corps oxydables par la laccase	38
Tyrosinase	40
Travaux antérieurs	42

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — Recherches personnelles	47
Le laccol	47
Propriétés du laccol	48
Dérivés du laccol	50
Diméthyl-laccol	50
Diacétyl-laccol	51
CHAPITRE II. — Oxydation du diacétyl-laccol	52
Technique	53

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — Sur l'hydrogénation catalytique du	
laccol	55
Catalyseur.....	56
Appareil employé pour l'hydrogénation.....	58
Chargement de l'appareil.....	59
CHAPITRE II. — Hydro-laccol.....	61
Préparation, purification.....	61- 62
Propriétés.....	62
Corps intermédiaires distillant à 150-165° ss 8-10 mm..	65
Dérivé de l'hydrolaccol.....	67
Diacétyl hydrolaccol.....	67
Dosage des groupes acétyle.....	69
Technique.....	69
Dipropionyl hydrolaccol.....	72
CHAPITRE III. — Oxydation de l'hydro-laccol.....	74
Propriétés.....	75
CHAPITRE IV. — Laccolate de plomb.....	81
CHAPITRE V. — Toxicité du latex et du laccol.....	82
Essai dermatologique.....	83
Intensité des lésions occasionnées par une goutte sur la	
peau.....	84
RÉSUMÉ ET RAPPEL DES CONCLUSIONS.....	87
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.....	89

